

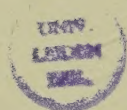
Universität Bremen
Fachbereich Chemie/Biologie

IMMISSION AUSGEWÄHLTER C₁- UND
C₂-CHLORKOHLLENWASSERSTOFFE IN DER ATMOSPHERE
EINER NORDDEUTSCHEN GROSS-STADT UND IN
ATLANTISCHER REINLUFT SOWIE DIE
CHARAKTERISIERUNG EINIGER EMISSIONSQUELLEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von
Dipl. Chem.
Jürgen von Düszeln
aus Osterholz-Scharmbeck

1984





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Universität Bremen
Fachbereich Chemie/Biologie

IMMISSION AUSGEWÄHLTER C₁- UND C₂-CHLORKOHLLENWASSERSTOFFE
IN DER ATMOSPHERE EINER NORDDEUTSCHEN GROSS-STADT UND IN
ATLANTISCHER REINLUFT SOWIE DIE CHARAKTERISIERUNG EINIGER
EMISSIONSQUELLEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr.rer.nat.-

vorgelegt von
Dipl. Chem.
Jürgen von Düzeln
aus Osterholz-Scharmbeck

1984

VORBEMERKUNG

Die vorliegende Arbeit ist 1979 im Rahmen des Projekts "Weserwasser" begonnen worden.

Der thematische Schwerpunkt der Arbeit hat sich mit der Beendigung dieses Projekts von der ursprünglichen Zielsetzung etwas entfernt, ohne daß damit jedoch der Anspruch aufgegeben wurde, angewandte und praxisorientierte Fragestellungen zu untersuchen.

Die Frage der Luftverunreinigungen besitzt heute eine traurige Aktualität. Sie erschöpft sich aber keinesfalls in der Erkennung der Ursachen des sogenannten Sauren Regens.

Auch staatliche Emissionsschutzstellen richten ihr Augenmerk zunehmend auf "krebserzeugende Luftschadstoffe". Entsprechende Aktivitäten auf Länderebene wurden erst kürzlich von der Konferenz der Umweltminister ausdrücklich begrüßt.

Diese Arbeit möchte einen Beitrag leisten zur Diskussion über die Bedeutung einer "Randgruppe" von Luftspurenstoffen.

Wesentliche Teile der Arbeit wurden bereits publiziert (s. Anhang). Der besseren Lesbarkeit halber wurde jedoch nicht die Form einer kumulativen Dissertation gewählt.

Um die Verständlichkeit der Ergebnisse zu verbessern, wurde eine strikte Trennung zwischen Ergebnissen und Diskussion vermieden. Aus dem selben Grund wurden die meisten Tabellen und Abbildungen nicht in den Anhang gestellt, sondern in ihrem inhaltlichen Zusammenhang in den Text aufgenommen.

Die Nomenklatur der Tabellen und Abbildungen wurde so gewählt, daß eine problemlose Zuordnung zu den einzelnen Kapiteln und das Auffinden bestimmter Abbildungen bzw. Tabellen bei Querverweisen erleichtert wird.

1	Zusammenfassung	9
2	Einführung	11
2.1	Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre – anthropogene und biogene Produktion und Emission	11
2.2	Bedeutung für den Menschen	16
2.3	Möglichkeiten des Nachweises flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre	18
2.4	Problemstellung	19
3	Methodik	21
3.1	Auswahl einer geeigneten Probenahme-Technik	21
3.1.1	Optimierung des Sorptionssystems	25
3.1.1.1	Sorptionsmaterial	25
3.1.1.2	Adsorberlänge und Wiederfindung	25
3.1.1.3	Filterdurchbruch in Abhängigkeit von der Temperatur	30
3.1.1.4	Luftfeuchtigkeit	33
3.1.2	Luftvolumenmessung	36
3.1.3	Mobile Sammelstationen	36
3.2	Probenahme	38
3.2.1	Auswahl der Meßpunkte im Stadtgebiet von Bremen	38
3.2.2	Durchführung der Probenahme	40
3.2.3	Probenahme an Bord des Forschungsschiffes POLARSTERN	41
3.3	Probenaufbereitung	43
3.4	Gaschromatographie und Massenspektrometrie	44
3.4.1	Gaschromatographie	44
3.4.2	Nachweisgrenzen	45
3.4.3	Externe und interne Standardisierung	46
3.4.4	GC/MS-Kopplung	47
3.5	Zuverlässigkeit des Nachweisverfahrens	48

4	Ergebnisse und Diskussion	52
4.1	Immissionsmessungen in Bremen	52
4.1.1	Zeitliche Verteilung der Probenahme	52
4.1.2	Konzentrationshäufigkeitsverteilungen	54
4.1.3	Immissionsprofile	63
4.1.4	Einfluß meteorologischer Parameter und der Verkehrsdichte	71
4.1.4.1	Windrichtung	72
4.1.4.2	Windgeschwindigkeit	73
4.1.4.3	Lufttemperatur und Wochentag	75
4.1.4.4	Niederschlag	79
4.1.4.5	Verkehrsdichte	81
4.1.5	Zusammenhang zwischen Gesamtkohlenwasserstoff- und Gesamtschlurkohlenwasserstoff-Immission in Bremen	82
4.2	Immissionsmessungen in anderen Städten	83
4.3	Ermittlung von Emittenten aus den Immissionsdaten	85
4.3.1	Allgemeines	85
4.3.2	Emittentenermittlung	87
4.3.3	Emittenteneinflüsse im einzelnen	94
4.3.3.1	Meßpunkt 3: "Roland Mühle"	94
4.3.3.2	Meßpunkt 4: "Hansator"	95
4.3.3.3	Meßpunkt 6: "Leibnizplatz"	95
4.3.3.4	Meßpunkt 7: "Industriestraße"	96
4.3.3.5	Meßpunkt 10: "Sammelweisstraße"	96
4.3.4	Gesamtbeurteilung der Emissionen	97
4.4	Untersuchung und Charakterisierung einzelnen potentieller Emittenten	99
4.4.1	Chemischreinigungen	99
4.4.2	Metallentfettung	103
4.4.3	Automobil-Lackiererei	104
4.4.4	Werkstätten im Universitätsbereich	107
4.4.5	Benzin und Kfz-Abgase	109
4.4.6	Hallenbäder mit gechlortem Wasser	114
4.4.7	Kommunale Kläranlage SEEHAUSEN	116
4.5	Immissionsmessungen in atlantischer Reinluft	120
4.5.1	Konzentrationsprofile	120
4.5.2	Vergleich mit Literaturwerten	127

5	Abschließende Betrachtungen	132
5.1	Anreicherung und Abbau von VCH in der Atmosphäre	132
5.1.1	Tetrachlormethan (CCl_4)	134
5.1.2	1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3)	139
5.1.3	Trichlorethen (C_2HCl_3), Tetrachlorethen (C_2Cl_4) und Trichlormethan (CHCl_3)	141
5.2	Belastung des Menschen mit VCH	143
5.3	Toxikologie der VCH im engeren Sinne	146
5.4	Epidemiologie im Zusammenhang mit VCH	149
5.4.1	Allgemeines	149
5.4.2	Epidemiologie und Chemischreinigungen	150
5.5	Problematik der Grenz- und Richtwerte	154
5.5.1	TA-Luft	154
5.5.2	Maximale Arbeitsplatz-Konzentrationen (MAK-Werte)	155
5.5.3	Multiple Noxen	159
5.5.4	Maximale Immissionskonzentrationen	160
6	Danksagung	165
7	Literatur	167
8	Anhang	190

ZUSAMMENFASSUNG

Die anthropogene Emission an flüchtigen chlorierten C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffen (VCH = Volatile Chlorinated Hydrocarbons) beträgt weltweit ca. 4,5 Mio. t jährlich.

In der vorliegenden Arbeit wurden exemplarisch fünf ubiquitär vorkommende VCH im Medium Luft kapillar-gas-chromatographisch (ECD) quantitativ untersucht. Es waren dies die Verbindungen Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen.

Dazu wurde eine geeignete Probenahmetechnik (Adsorption an makroporösen Polymeren) verfeinert und im Feldversuch getestet.

An 15 Punkten im Stadtgebiet von Bremen wurden VCH-Immissionskonzentrationen über 12 bzw. 6 Monate gemessen. Im arithmetischen Mittel wurde als Summe der genannten fünf Verbindungen $7,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Bremen festgestellt, wobei Tetrachlorethen und 1,1,1-Trichlorethan mit $2,85$ bzw. $2,74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ die höchsten Anteile an der VCH-Immission hatten.

Die höchsten Gesamt-VCH-Konzentrationen wurden im Bereich der Gewerbegebiete der Sebaldsbrücker Heerstraße ($16,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und der Industriestraße/Neustadt ($16,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sowie im Bereich Hansator/Europahafen ($10,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) gemessen.

Sporadische Messungen in 14 weiteren Städten des Bundesgebiets ergaben nur geringfügig höhere Werte (Mittelwert: $7,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Die zum Teil erheblichen Konzentrationsschwankungen an einzelnen Meßpunkten konnten in erster Linie als Folge zeitlich variierender Quellstärken der Emittenten sowie Windrichtungsänderungen interpretiert werden.



Auf der Basis der gemessenen Immissionsdaten wurden durch Einbeziehung meteorologischer Daten einzelne Emittenten ausfindig gemacht. Als potentielle Emittenten für VCH kommen danach Chemischreinigungen, metallverarbeitendes Gewerbe und Lackierereien aber auch kleinere Lösemittelverbraucher sowie Hallenbäder (Chloranwendung) in Frage. Die Situation in Hallenbädern und Chemischreinigungen wurde eingehend untersucht.

Zum Vergleich wurden Messungen atlantischer Reinluft von Bord eines Forschungsschiffes aus durchgeführt. In erster Linie wurden die langlebigen Verbindungen Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan in Konzentrationen von durchschnittlich 0,47 bzw. 0,66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ angetroffen. Die Konzentrationen besitzen eine steigende Tendenz.

Aufgrund ihrer ökotoxikologischen Wirkung

- Abbau der Ozonschicht und damit Zunahme der UV-B-Strahlung auf der Erdoberfläche sowie
- Erwärmung der Atmosphäre aufgrund des "Glas-hauseffekts"

sollte die Anwendung - wie bei den Fluorchlorkohlenwasserstoffen geschehen - eingeschränkt werden.

Gesetzlich bindende Grenzwerte zur Beschränkung der Immissionskonzentration fehlen bisher.

Das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) sieht auch in der Neufassung der TA-Luft von 1983 lediglich E m i s s i o n s grenzen für VCH vor.

Für Tetrachlorethen müssen aufgrund neuerer epidemiologischer Untersuchungen aus den USA schädliche Langzeitwirkungen am Arbeitsplatz Chemischreinigung befürchtet werden.

Die MAK-Wert-Festlegung in der Bundesrepublik wird kritisch beleuchtet.

EINFÜHRUNG

2.1 Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre - anthropogene und biogene Produktion und Emission

Neben einigen natürlich entstehenden Halogenkohlenwasserstoffen werden vor allem durch gewerblich-industrielle Aktivitäten eine Vielzahl von Halogenkohlenwasserstoffen produziert und in erheblichem Umfang emittiert.

Das Spektrum dieser Halogenkohlenwasserstoffe reicht von schwerflüchtigen polychlorierten Biphenylen (PCB), chlorierten und bromierten Insektiziden, Fungiziden und Herbiziden über leichtflüchtige chlorierte Lösemittel bis hin zu tiefsiedenden Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW), die als Treibgase und Kühlmittel vielseitige Verwendung finden.

Die anthropogene und biogene Emission leichtflüchtiger C_1 - und C_2 -Halogenkohlenwasserstoffe zusammen beträgt auf unserem Planeten größenordnungsmäßig 7 Mio. t jährlich (Tab. 2.1-1). Sie übersteigt die Produktion der übrigen Organohalogenverbindungen bei weitem.

Mit Ausnahme der monohalogenierten Methane (Methylchlorid, Methylbromid und Methyljodid), die den größten Teil der VHH*-Emissionen ausmachen und in überwiegendem Maße in der belebten Natur entstehen (Stoffwechselprodukte von Algen, Verschwelungsprodukte aus biologischem Material (1,2)) sind die halogenierten Methan-, Ethan- und Ethenderivate anthropogenen Ursprungs (3,4). Diese anthropogenen Emissionen betragen ca. 4,5 Mio. t/Jahr.

* Volatile Halogenated Hydrocarbons

VHH	Siedepkt. (°C)	Globale Produktion (kt/a)	Emission (%)	Entstehung bzw. Verwendung
CH ₃ Cl	-24,2	n:5200(8) 28000(1) a: 350(3)	4 (1,6)	aus Meerwasser; PbMe ₄ , Färberei, Kühlmittel
CH ₃ Br	3,6	n: 78(8) a: 400(10)	3 § 25 (10)	aus Meerwasser; Begasungsmittel
CH ₃ I	42,4	n: 728(8) 40000(5) a: 0,001(4)	1 (10)	aus Meerwasser
CH ₂ Cl ₂	40,1	a: 450(4)	88(7)- 100(4)	Entfettung, Ex- traktion, Treibgas
CHCl ₃	61,3	a: 300(8)	90(7)- 100(8)	Chlordesinfektion, Chem. Industrie, Medizin
CHCl ₂ Br	90,0	a: gering		Chlordesinfektion,
CHClBr ₂	116,0	a,n: gering		Chlordesinfektion, aus Meerwasser
CHBr ₃	121,0	a,n: gering		Chlordesinfektion, Medizin, Meerwasser
CCl ₄	76,8	a: 1700(5)	5(5)	Chem. Zwischenprod. Lösemittel, Feuer- löscher, Getreidebe- gasung, Benzinzusatz
CFCI ₃	23,8	a: 570(3)	100(3)	Treibgas
CF ₂ Cl ₂	-29,8	a: 485(3)	100(3)	Treibgas, Kühlmittel Schaumherstellung
CH ₂ ClCH ₂ Cl	83,5	a: 19500(3)	5-10(4)	VC-Prod. Benzinzusatz
CH ₂ BrCH ₂ Br	132,0	a: 151(4)	30 §	Benzinzusatz, Zitrus- & Getreidebegasung
CH ₃ CCl ₃	74,1	a: 480(3)	58(7)- 100(3)	Metallentfettung, Lösemittel
CHCl ₂ CHCl ₂	146,3	a: gering		Chem. Zwischenprod.
CHCl ₂ CCl ₃	161,5	a: gering		Chem. Zwischenprod.
CH ₂ CHCl	-13,9	a: 12000(9)	3 §	Polymerisation (früher Treibgas)
CH ₂ CCl ₂	31,9	a: ?		Co- & Terpolymer
CHClCCl ₂	87,0	a: 1010(3)	100(3)	Entfettung, Extraktion
CCl ₂ CCl ₂	121,0	a: 1050(3)	100(3)	Entfettung, Chem. Reinig.

Tab. 2.1 -1: Anthropogene und biogene Produktion sowie Emission und Verwendungszweck wichtiger flüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe (VHH)

a anthropogen, n biogen; § eigene Schätzung

Einige dieser Verbindungen (1,1,2,2- und 1,1,1,2-Tetrachlorethan, Pentachlorethan, 1,2-Dichlorethan, Tetrachlormethan, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid) werden im wesentlichen als chemische Zwischenprodukte (z.B. bei der Herstellung von chlorierten Lösemitteln, FCKW, Vinylchloridmonomer und Polymerisaten) bzw. als Zusätze für Ottokraftstoffe (1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan) verwendet.

Diese letzteren werden nur zu einem geringen Teil ihres Produktionsumfangs in die Umwelt emittiert.

Für atmosphärische Prozesse von großer Bedeutung sind die hauptsächlich zu Reinigungs-, Entfettungs- und Extraktionszwecken verwendeten Lösemittel Dichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen sowie die FCKW.

Diese Gruppe von leichtflüchtigen Verbindungen endet sukzessive (oft erst nach wiederholter, teilweiser Rückgewinnung) zu etwa 100% ihres Produktionsvolumens als disperse Spurenstoffe in der Umwelt des Menschen (3).

Die Gruppe der Trihalomethane (THM) - dies gilt mit einer gewissen Einschränkung für das Chloroform, das auch für andere Zwecke Verwendung findet, z.B. bei der Frigenerstellung, Pharmaindustrie und Medizin (8) - entstehen überwiegend als Folgeprodukte der Chlor- oder Hypochloritanwendung meist in aquatischem Milieu (z.B. Wasserchlorung, Bleichprozesse (11,8,12)).

Die genannten Verbindungen verteilen sich aufgrund ihres relativ hohen Dampfdrucks und ihres hydrophoben Charakters überwiegend in der Atmosphäre (zu 66 - 75%). Ein geringerer Teil gelangt in die Lithosphäre (zu 25 - 30% aus Abfalldeponierung und Versickerung), und nur der kleinste Teil (ca. 1 - 3%) wird in der Hydrosphäre angetroffen (13,14). Obwohl die flüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe in beschränktem Umfang vom Regen aus der Atmosphäre ausgewaschen

werden (15,16,3), verdunsten sie relativ schnell wieder in die Atmosphäre (17,18), so daß das Verteilungsgleichgewicht nicht nachhaltig verändert wird.

Die Bedeutung der FCKW in bezug auf den Ozonabbau in der Stratosphäre wird seit längerem von Wissenschaftlern - oft kontrovers - diskutiert (19,20,21,22). Das Problem der vermeidbaren FCKW-Anwendung ist in den letzten Jahren zunehmend auch in das öffentliche Bewußtsein gedrungen. Der Gesetzgeber hat in verschiedenen Staaten mit Programmen zur FCKW-Emissionsminderung, zum Teil sogar mit einem Produktions- und Anwendungsverbot (Schweden) reagiert (nach 23).

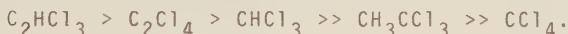
Der Hauptteil des ozonzerstörenden Cl-Eintrags von der Troposphäre in die Stratosphäre rührt jedoch nicht von den FCKW, sondern von den flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen her (1,24). Die Relevanz dieser Verbindungen für die Atmosphärenchemie hängt direkt mit dem Umfang der Emissionen sowie der verbindungsspezifischen Lebensdauer in der Umwelt zusammen. Der Tabelle 2.1-1 ist zu entnehmen, daß der Hauptteil der anthropogenen Emissionen (dieser Stoffklasse) auf die Verbindungen Dichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen entfällt.

Obwohl Trichlormethan (Chloroform) und Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff) heute nur noch in sehr beschränktem Umfang direkt emittiert werden (25), sind auch diese beiden Verbindungen ubiquitär anzutreffen. Sie entstehen vorwiegend als Reaktionsprodukte bei Chlorungs- bzw. troposphärischen Abbaureaktionen (11,8,26,27,28).

Die vorliegende Arbeit befaßt sich schwerpunktmäßig mit den fünf ubiquitär anzutreffenden Verbindungen Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen. Mit Hilfe der angewandten Probennahmetechnik und gaschromatographischen Analytik

war ein exakter quantitativer Nachweis von Dichlormethan nicht möglich, da sich diese Verbindung einerseits durch einen relativ niedrigen Siedepunkt und eine geringe ECD-Empfindlichkeit auszeichnet (29), andererseits in der Atmosphäre relativ schnell abgebaut wird, so daß es zu keinen wesentlichen Akkumulationen kommt.

Die Lebensdauern der genannten Verbindungen in der Troposphäre sind sehr unterschiedlich. Sie betragen zwischen einigen Tagen und einigen 10 bis 100 Jahren (7). Als wesentliche troposphärische Senke wird der oxidative Abbau mit OH-Radikalen angesehen (30,7,31,32). Die Reaktivität unter Troposphärenbedingungen nimmt dabei ab in der Reihenfolge:



Die längerlebigen Spezies 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlormethan können sich nicht nur über die Intertropische Konvergenzzone (ITC) hinaus horizontal in die Südhemisphäre ausbreiten (17,6), sondern sie können zudem über die Schwelle der Tropopause vertikal in die Stratosphäre gelangen (17,29). Da diese Übergänge jedoch wegen der bestehenden meteorologischen Verhältnisse gehemmt sind, ist eine verstärkte Anreicherung der längerlebigen Spezies in der nördlichen Hemisphäre zu registrieren (6,25,33,30).

Aufgrund extremerer Strahlungsbedingungen findet in der Stratosphäre ein beschleunigter photolytischer Abbau statt, der zur Reduktion der Ozonkonzentration beiträgt (30,22,34,29,35). Die gleichzeitige Ozonerzeugung in der Stratosphäre ist aber in starkem Maße von Schwankungen der kosmischen Strahlungsintensität abhängig (19). Trotz eines partiellen Ozonabbaus durch langlebige (z.B. CCl_4 , FCKW) und/oder mengenmäßig stark vertretene Halogenkohlenwasserstoffe (z.B. CH_3Cl) kann daher die Gesamt-Ozonbilanz dennoch positiv ausfallen. Die Komplexität dieser Zusammenhänge erschwert eine exakte Prognose der Auswirkungen anthropogener Aktivitäten auf die Ozonschicht erheblich.

2.2

Bedeutung für den Menschen

Flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (VCH) stellen in zweifacher Hinsicht für den Menschen ein Risiko dar. Zum einen sind insbesondere die langlebigen Spezies beteiligt am Abbau des stratosphärischen Ozons, das bekanntermaßen für die Lebewesen auf der Erde einen notwendigen Schutz gegen kurzweilige UV-B-Strahlung (290 - 320 nm) darstellt (36,22). In einer neuen Studie (37) stellt der Nationale Forschungsrat der amerikanischen Akademie der Wissenschaften fest, daß der Ozonabbau - allein durch FCKW - innerhalb der nächsten 100 Jahre etwa 5 bis 9% betragen würde, falls diese weiterhin mit der Emissionsrate von 1977 freigesetzt würden. Das wiederum würde im genannten Zeitraum zu einer 20 bis 90%igen Zunahme von Krebserkrankungen an den Schuppenzellen der Haut ("squamous cell skin cancer"; zur Zeit jährlich ca. 100.000 Fälle in den USA) sowie zu einer 10 bis 45%igen Zunahme von Krebserkrankungen der Basalzellen der Haut ("basal cell skin cancer"; zur Zeit jährlich 300.000 bis 400.000 Fälle in den USA) führen.

Nach Schätzungen verschiedener Autoren (38,39,27,24) beträgt aber der Anteil der FCKW am Cl-Budget der Stratosphäre nur etwa 20 bis 35% bezogen auf Cl-Atommasse, während der überwiegende Teil von Chlorkohlenwasserstoffen herrührt. Die effektiv zu erwartenden Schäden wären also noch erheblich größer als oben dargestellt.

Neben dieser indirekten Gefährdung der menschlichen Gesundheit durch Veränderung der Sonneneinstrahlung können die VCH außerdem ein direktes Risiko als chemische Noxe für den Menschen bedeuten.

Ein Bewohner der Bundesrepublik ist durchschnittlich einer täglichen Dosis an VCH von ca. 210 bis 270 µg (15,40) ausgesetzt. Die Hauptbelastung erfolgt dabei über die Atemluft. In geringerem Maße werden diese Stoffe auch über die Nahrung

und das Trinkwasser aufgenommen. Eine weitere zusätzliche Belastung an bestimmten Arbeitsplätzen sowie in bestimmten Freizeitbereichen wurde bei diesen Dosisabschätzungen unberücksichtigt gelassen.

In Tierversuchen haben sich Trichlormethan, Tetrachlormethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen als kanzerogen erwiesen (41), was insbesondere beim Trichlorethen und möglicherweise auch beim Tetrachlorethen auf technische Verunreinigungen zurückzuführen sein könnte (203, 204). Ein kanzerogenes Potential auch für den Menschen wird von Tetrachlormethan und Trichlormethan vermutet (42, 43, 44). Uehleke (BGA) bekundet hinsichtlich der Kanzerogenität des Trichlormethans zwar gewisse Skepsis, räumt jedoch ein, daß "der eindeutige Nachweis, daß ein Stoff für Labortiere karzinogen ist, (...) vorerst als Beweis für seine potentielle Karzinogenität auch für Menschen gelten" muß (205).

Epidemiologische Studien in den USA an spezifisch Tetrachlorethen-Exponierten ergaben erhöhte Krebsraten an bestimmten Organen (45,46,47).

1,1,1-Trichlorethan ist wahrscheinlich von den fünf untersuchten VCH die für den Menschen ungefährlichste Verbindung. Allerdings wurde an Geflügel eine erhöhte Embryotoxizität (48) sowie eine sensibilisierende Wirkung auf das Herz gegenüber Epinephrin (Adrenalin) festgestellt (49).

Einen Überblick über das Gefährdungspotential für den Menschen gibt Tab. 2.2-1. In einer Untersuchung des Battelle-Instituts (50) wurde aus Produktionsumfang und MAK-Wert ein Risikoindex errechnet. Stephenson (51) präsentiert eine Rangliste von 340 ausgewählten Schadstoffen bezüglich ihrer Gesundheitsgefährdung für den Menschen, die von einem Wissenschaftlerkonsortium festgelegt wurde.

VCH	Risikoindex ¹⁾	Rang der ²⁾ Gesundheits- gefährdung	MAK ³⁾ Wert (ppm)
C_2Cl_4	320	14	50
C_2HCl_3	215	37	50
CCl_4	180	5	10
CH_3CCl_3	60	21	200
$CHCl_3$	42	7	10

Tab. 2.2 -1: Gefährdungspotential verschiedener VCH für den Menschen

- 1) Risikoindex = Produktionsmenge/MAK-Wert (nach 50)
- 2) Rang bezüglich der menschlichen Gesundheitsgefährdung aus einer Gruppe von 340 ausgewählten Schadstoffen (nach 51)
- 3) Maximale Arbeitsplatz Konzentration (52)

2.3 Möglichkeiten des Nachweises flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

Zur quantitativen Bestimmung unpolarer organischer Spurengase in der Umgebungsluft stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Die meisten basieren auf einer gaschromatographischen Analyse einer Luftprobe unter Verwendung unterschiedlicher Detektoren (53,54,55). Für VCH werden hauptsächlich Elektroneneinfangdetektoren (ECD) verwendet, die eine selektive Empfindlichkeit für elektronenaffine Verbindungen wie z.B. Halogenkohlenwasserstoffe oder Nitroverbindungen aufweisen (56).

Bei der Probenahme unterscheidet man zwischen dem "grab sampling" in speziell durch Hähne verschließbaren gegebenenfalls evakuierten Gefäßen und der sorptiven Probensammlung mittels bestimmter Sorptionsmaterialien (57). Während das "grab sampling" eine Art Momentaufnahme eines ganz bestimmten Luftpörpers darstellt, kann mit der Sorptionssammlung ein Konzentrationsmittelwert über ein Zeitintervall bestimmt werden.

An die Probenahme schließt sich in den meisten Fällen eine gaschromatographische Analyse entweder mittels direkter Gasinjektion (55) bzw. thermischer Desorption oft über Dosierschleifen (53) oder mittels Flüssig-Elution des Adsorbers mit einem geeigneten Lösemittel und anschließender Flüssig-Injektion in den Gaschromatographen an (58).

Auf die Vor- und Nachteile der Verfahren wird im Methodenteil detaillierter eingegangen.

Ferner stehen für die Bestimmung von VCH noch relativ unspezifische Schnellverfahren mit Prüfröhrchen (für den ppm-Bereich) sowie spektroskopische Verfahren wie z.B. die Infrarotabsorption (59,60) und die Laserstreuung (57) zur Verfügung.

2.4 Problemstellung

Die Immissionskonzentration flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe wurde bisher in Bremen nicht untersucht. Vereinzelt wurden in der Bundesrepublik Deutschland Immissionsmessungen durchgeführt in den Städten Frankfurt/Main (61,62), Wuppertal (63), München (64,65,66), Ulm (67) sowie im Ruhrgebiet (68) und in einigen ländlichen Gebieten der Bundesrepublik (69). 1980 wurde von Bauer und Selenka eine Serie

von Einzelmessungen über das gesamte Bundesgebiet durchgeführt (70).

Bei den genannten Arbeiten handelt es sich um orientierende Messungen, die nicht den Anspruch erheben, die Immissionsituation an den entsprechenden Orten repräsentativ zu erfassen. Auf die Untersuchung meteorologischer und anderer Parameter wurde nicht eingegangen.

Eine gewisse Ausnahme bilden Untersuchungen im Berliner Stadtgebiet (71) und in der Umgebung von Bochum (15), die über Zeiträume von mehreren Monaten und unter Berücksichtigung zusätzlicher Parameter durchgeführt wurden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die Immissions-situation in Bremen über den Zeitraum eines Jahres unter Einbeziehung meteorologischer Daten untersucht werden.

Aufgrund der vorhandenen Arbeits- und Gerätekapazität mußte ein Probenahmeplan entwickelt werden, der sich auf eine monatliche Probenahme an ausgewählten Punkten im Stadtgebiet beschränkte. Dies ist hinsichtlich der Untersuchungsfrequenz vergleichbar mit dem TA-Luft-Konzept.

Anhand der gewonnenen Immissionsdaten sollte versucht werden, durch eine systematische Auswertung der meteorologischen Daten Emissionsquellen zu identifizieren. Vergleichend dazu sollten punktuelle Messungen in anderen Städten durchgeführt werden.

Von der Teilnahme an einer Meßkampagne im Rahmen einer Atlantiküberquerung wurden weitere Ergebnisse hinsichtlich der Breitenverteilung von VCH sowie des atmosphärischen Untergrunds erwartet.

Exemplarisch sollten ferner Emissionsquellen charakterisiert und hinsichtlich ihres Beitrags zur Immissions-situation in Bremen untersucht werden.

3

METHODIK

3.1

Auswahl einer geeigneten Probenahme-Technik

Felduntersuchungen von Luftspurenstoffen im ppb- bzw. ppt-Bereich stellen hohe Anforderungen an die Probenahme-Technik, die kontaminationsarm und reproduzierbar arbeiten, problemlos zu handhaben und gegebenenfalls unbewacht vor Ort einsetzbar sein sollte.

Bezüglich Probenahme und anschließender quantitativer Analytik stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung (Tab. 3.1-1). Überwiegend basieren sie auf einer gaschromatographischen Analyse unter Verwendung unterschiedlicher Detektoren.

Diese Verfahren lassen sich grob in drei Kategorien unterteilen:

- I. Probenahme in (gegebenenfalls evakuierten) Behältern* aus Glas, Kunststoff oder Stahl mit gasförmiger Probenaufnahme im Gaschromatographen;
- II. Probenahme mittels adsorptiver Sammlung an geeigneten, thermisch stabilen Sorbentien (gegebenenfalls kryogen) mit anschließender thermischer Desorption und gasförmiger Probenaufnahme;
- III. Probenahme durch Sammlung auf starken Adsorbentien (kryogen) mit anschließender Elution mit einem geeigneten Lösemittel und flüssiger Probenaufnahme.

* Im angloamerikanischen Sprachgebrauch ist hierfür der Begriff "grab sampling" üblich.

	Probenahme	Probenaufgabe auf GC-Säule	Detektor	Literatur
I	250 ml Glaskolben mit Teflonhähnen	Injektion mittels gasdichter Spritze	ECD	(55)
	500 ml Pyrex-Glas- flasche mit Teflon- stopfen	5 ml Dosierschleife	ECD	(74)
	evakuierter Stahl- behälter ohne Kunst- stoffteile	Vorkonzentrierung auf OV 101-Vorsäule; thermische Desorption	ECD	(75)
II	Adsorption auf PORAPAK N ID: 4,8 mm; L: 10,2 mm	therm. Desorption über MgSO ₄ -Trockenrohr	ECD/MS	(72)
	Adsorption auf CARBOPAK B ID: 2 - 4 mm; L: 120 - 140 mm	therm. Desorption und Vorkonzentrierung auf gekühlter Vorsäule	ECD	(54)
	Adsorption auf gekühl- tem TENAX GC mit Mg(ClO ₄) ₂ -Trockenrohr ID: 4 mm; L: 300 mm	therm. Desorption	FID	(76)
III	Adsorption auf Silika- gel ID: 15 mm; L: 180 mm	Elution mit Methanol; Flüssiginjektion	FID	(77)
	Adsorption auf Aktiv- kohle mit NaOH-Trocken- rohr ID: 6mm; L: 100 mm	CS ₂ -Wäsche d. Adsorber- füllung; Flüssiginjek- tion	FID	(58)
	Adsorption auf eisge- kühltem XAD-2 ID: 10 mm; L: 250 mm	Elution mit n-Pentan- Diethylether; Flüssiginjektion	ECD	(15)

Tab. 3.1-1: Verfahren der Probenahme und GC-Analytik flüchtiger
Chlorkohlenwasserstoffe (VCH) aus der Luft
in der Literatur

Während die eigentliche Durchführung der Probenahme mittels Behältern (I) deutliche Vorteile hinsichtlich einer simplen Handhabung besitzt, können bei diesem Verfahren jedoch im Spurenbereich Probleme aufgrund von Wandadsorption und heterogenen Zersetzungsreaktionen o.ä. auftreten (69,35,72). Diese Methode setzt einschlägige Erfahrungen und Vorversuche hinsichtlich der Behältermaterialien und der Beschaffenheit der Materialoberflächen voraus. Nachteilig zu beurteilen ist außerdem, daß die gewonnene Luftprobe lediglich eine Art Momentaufnahme darstellt. Das Analysenergebnis spiegelt die Gegebenheiten zum Zeitpunkt der Probenahme und damit in einem ganz begrenzten Luftpörper wider. Die zeitlich gemittelte Durchschnittssituation wird dadurch schlecht repräsentiert. Die Streuung der Meßwerte wird größer sein als bei einer Probenahme über einen längeren Zeitraum (73).

Die adsorptive Probensammlung (II und III) über einen bestimmten Zeitraum erfordert dagegen einen vergleichsweise aufwendigen und damit störanfälligen Probenahmeapparat. Die zu untersuchende Luft wird mittels einer elektrisch betriebenen (Batterie oder Netz) Saugpumpe durch eine Adsorberschüttung gesaugt. Die Messung des Probenvolumens geschieht dabei entweder mit Hilfe eines geeichten Rotameters (Strömungsmesser mit Schwebekörper) oder eines Gas-Zählers (Gas-Uhr).

Die thermische Desorbierung (II) des Probensorbats direkt auf die Trennsäule des GC hat den Vorteil, daß die Nachweisempfindlichkeit im Vergleich zur aliquotierten Probeninjektion - ob gasförmig oder flüssig - um Größenordnungen besser ist. Entsprechend kann bei Anwendung der thermischen Desorption die Sammeldauer reduziert werden.

Dem gegenüber besitzt die Flüssigelution (III) den Vorteil, daß jeweils nur ein Aliquot des Eluats zur Analyse verwendet wird. Es können mehrere GC-Läufe von einer Probe - eventuell auf verschiedenen Trennsäulen - durchgeführt werden. Zusätzlich kann gegebenenfalls statt der EC-Detektion eine GC/MS-Kopplung vorgenommen werden. Ein weiterer Vorteil der Sorbentieneluierung gegenüber der thermischen Desorbierung besteht darin, daß problemlos mit internen Standards gearbeitet werden kann. Ein automatisierter Probeninjektor ist verwendbar.

Aufgrund der genannten Fakten und der bestehenden Möglichkeiten und Erfahrungen im Arbeitskreis mit dem Elutionsverfahren wurde daher die sorptive Probensammlung an makroporösem Polymerharz unter Kühlung der Sorptionsstrecke mit Eiswasser gewählt. Diese Anordnung stellt einen Kompromiß dar hinsichtlich der Erfassung sehr leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe (wie Dichlormethan und die FCKW auf Methanbasis) einerseits und dem begrenzten apparativen Aufwand durch Verwendung störungsempfindlicher, wartungsarmer Sammelstationen für die Felduntersuchung andererseits.

3.1.1 Optimierung des Sorptionssystems

3.1.1.1 Sorptionsmaterial

Da bereits Erfahrungen mit dem Sorptionsmaterial XAD-2 (technische Daten s. Anhang) in der Analytik von Trihalomethanen in Trinkwasser vorlagen (12) und dieses Sorbens bereits erfolgreich zur Sammlung von VCH aus der Luft eingesetzt worden war (15,69), wurde hierauf aufbauend eine Optimierung des Verfahrens angestrebt.

Vor Verwendung wurde das Harz jeweils mit Methanol und n-Pentan im Soxhlet extrahiert. Nach Trocknung bei 90°C über Nacht wurde das Harz mittels Wasserstrahlpumpe in die Sorptionsrohre gesaugt, durch Klopfen leicht verdichtet und nach oben mit einem Glaswollpfropf verschlossen. Die Sorptionsrohre aus Duran-Glas haben einen Innendurchmesser von ca. 4 mm. Sie sind nach unten zu einer Spitze ausgezogen und mit einer D₂O-Fritte versehen. Nach oben schließt sich ein Voratsvolumen von ca. 10 ml mit Normschliff an. Es wurde mit zwei verschiedenen Rohrlängen von 250 und 400 mm gearbeitet (vgl. 3.1.1.2).

3.1.1.2 Adsorberlänge und Wiederfindung

Die Retention von VCH hängt im wesentlichen von der Länge der Sorptionsstrecke ab. In Versuchen mit unterschiedlich hoch gefüllten Rohren (Abb. 3.1.1.2-1) wurde die Wiederfindung in Abhängigkeit der Füllhöhe bestimmt. Der dazu verwendete Versuchsaufbau ist in Abb. 3.1.1.2-2 dargestellt.

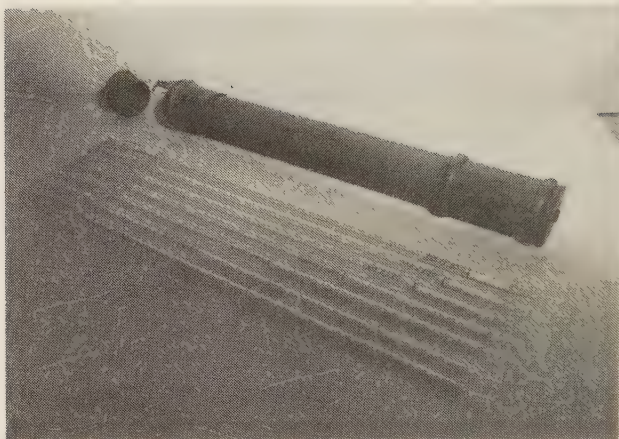


Abb. 3.1.1.2-1: Unterschiedlich hoch gefüllte Adsorber-
rohre und Kühlmantel aus Polyethylen
(ohne Isolierung)

In einem thermostatisierbaren Kolben werden 50 bzw. 100 µl einer VCH-Standardmischung gelöst in Aceton per Injektion vorgelegt. Mit hochreinem N₂-Trärgas (99,9990%) wird der zunächst gekühlte Dreihalskolben (Die Kühlung ist notwendig, um Konzentrationsspitzen durch spontanes Verdampfen zu vermeiden!) gespült. Um die Probenahmebedingungen vor Ort zu simulieren, wird mit einer Pumpe das VCH-angereicherte Trärgas über einen XAD-2-Adsorber abgesaugt. Eventueller Überdruck im System wird durch einen Ausdehnungsballon aufgefangen. Die Verbindungsstücke bestehen aus PTFE bzw. Glas. Nachdem der vorgelegte VCH-Gemisch-Tropfen verdunstet ist, wird der Dreihalskolben kurz auf 40°C aufgeheizt. Insgesamt werden ca. 100 l N₂ durchgesaugt. Nach jeder Messung wird

der Dreihalskolben mit 10 ml n-Pentan gespült, um etwaige VCH-Reste zu entfernen.

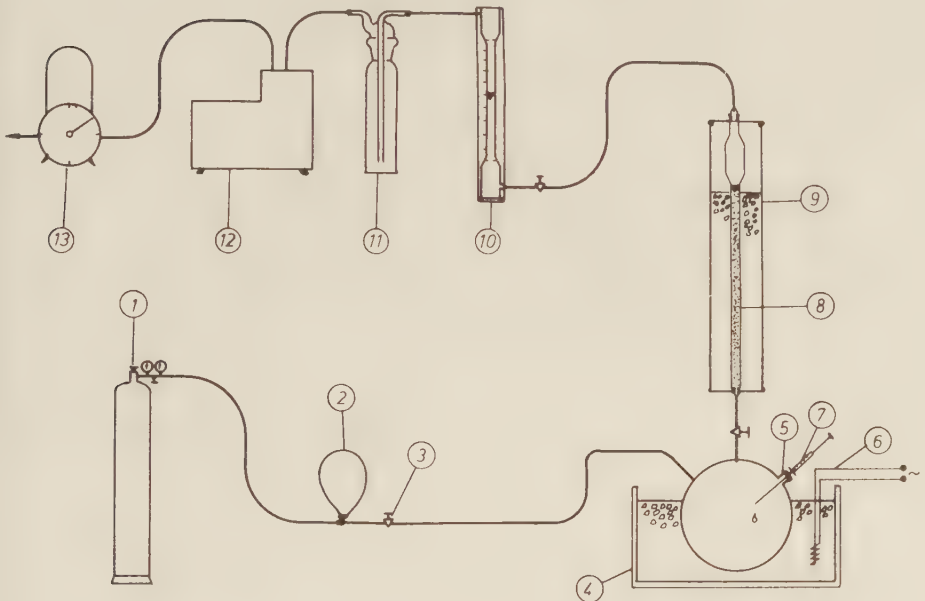


Abb. 3.1.1.2-2: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Wiederfindung von VCH

1 = Trärgasflasche, 2 = Ausdehnungsballon, 3 = Nadelventil, 4 = thermostatisierbarer Behälter, 5 = Dreihalskolben mit Septumverschluß, 6 = regelbare Heizung, 7 = Spritze für Standardinjektion, 8 = XAD-2-Adsorber, 9 = Kühlbehälter, 10 = Rotameter, 11 = Gaspolster, 12 = Saugpumpe, 13 = Gaszähler

Erwartungsgemäß steigen die Wiederfindungsraten mit Verlängerung der Sorptionsstrecke an (s. Abb. 3.1.1.2-4a und -4b).

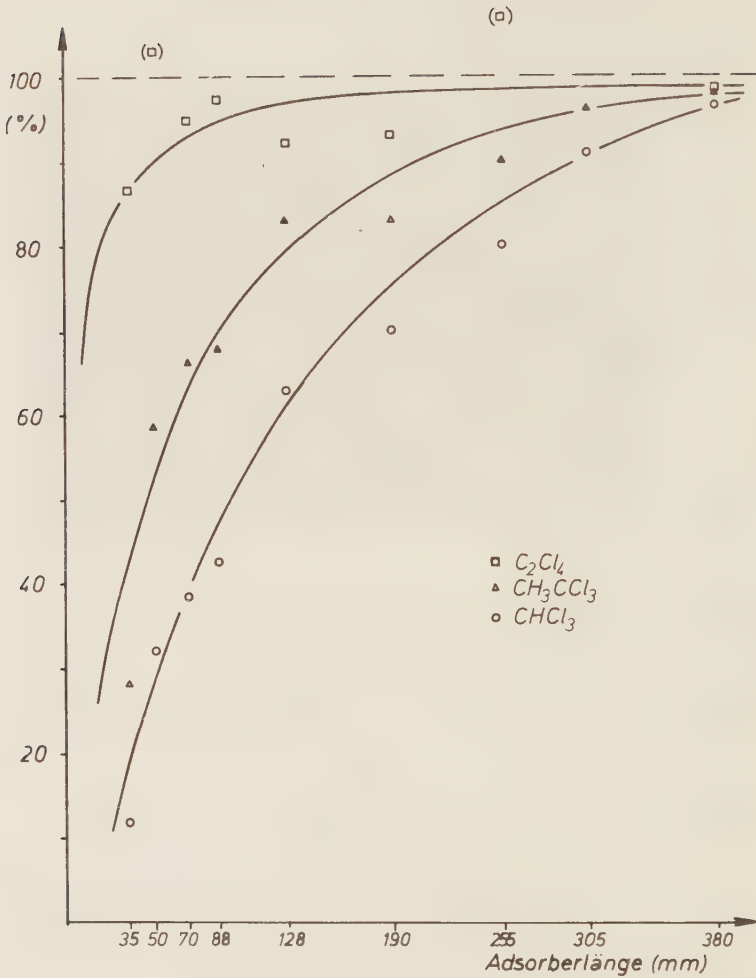


Abb. 3.1.1.2-4a: Wiederfindungsraten (in %) für Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan und Trichlormethan in Abhängigkeit der Adsorberlänge

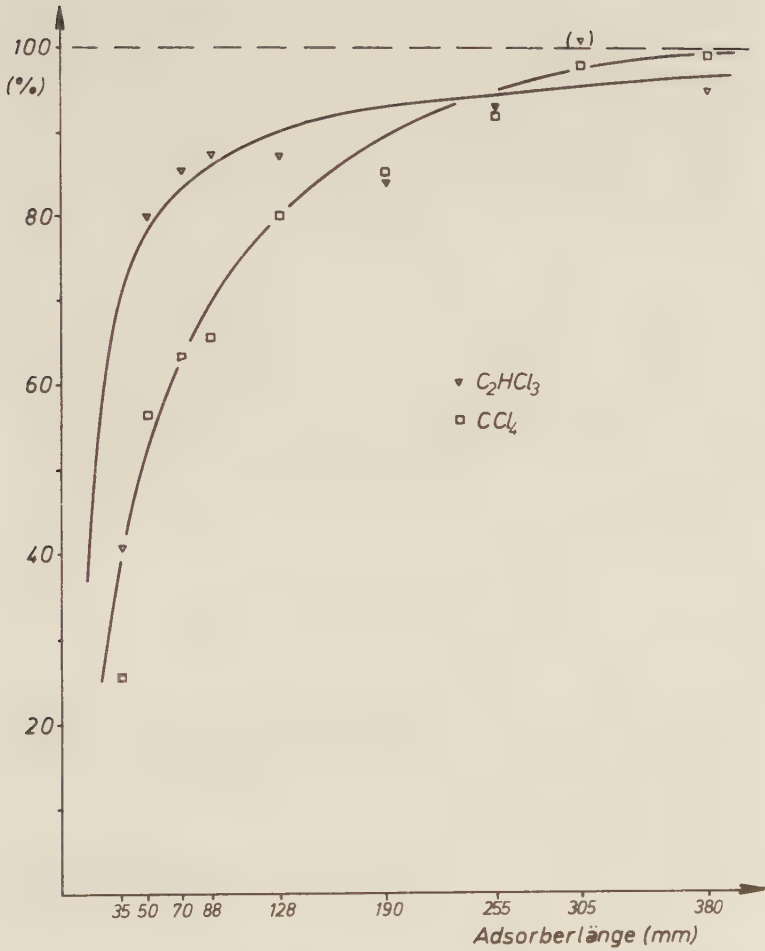


Abb. 3.1.1.2-4b: Wiederfindungsraten (in %) für Trichlorethen und Tetrachlormethan in Abhängigkeit der Adsorberlänge

Während für Tetrachlorethen bereits eine Sorptionsstrecke von 50 mm ausreichend erscheint, ist die Retention von Trichlormethan praktisch bei 380 mm erst annähernd vollständig.

Für die später vor Ort eingesetzten Adsorberrohre (Füllhöhe: 380 - 390 mm entsprechend $2,95 \pm 0,09$ g XAD-2) wurde die Wiederfindung mehrmals bestimmt (Tab. 3.1.1.2-3).

CHCl_3	CCl_4	CH_3CCl_3	C_2HCl_3	C_2Cl_4
96,4 $\pm$ 5,2	99,6 $\pm$ 3,7	97,9 $\pm$ 2,8	95,4 $\pm$ 2,0	98,4 $\pm$ 2,0

Tab. 3.1.1.2 -3: Wiederfindungsraten und Standardabweichung für N = 5 für XAD-Adsorber Länge 380 mm bei einer Temperatur von 0°C in Prozent

3.1.1.3 Durchbruch in Abhängigkeit der Temperatur

Die Retention der gasförmigen VCH im Adsorber nimmt aufgrund des temperaturabhängigen Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption mit Erniedrigung der Temperatur zu.

Um zu prüfen, ob eine Adsorberkühlung während der Probenahme notwendig ist, wurden Durchbruchversuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Der Versuchsaufbau in Abb. 3.1.1.2-2 wurde so verändert, daß zwischen den eisgekühlten Adsorber und Dreihalskolben ein weiterer Adsorber mit thermostatisierbarem Mantel geschaltet wurde, in dem nunmehr die Hauptmenge an VCH adsorbiert wird. Ansonsten wurde das Verfahren nicht verändert. Der Durchbruch von VCH wurde für die Temperaturen 35°C, 45°C und 55°C untersucht. (Tabelle s. nächste Seite)

Die in Tabelle 3.1.1.3-1 aufgeführten Werte geben den Anteil der im Eluat des nachgeschalteten (eisgekühlten) Adsorbers wiedergefundenen VCH wieder. Dies entspricht dem Teil der aufgegebenen Substanzmenge, die den ersten Adsorber passiert hat.

Der eventuelle Durchbruch (z.B. bei CH_2Cl_2) durch den

Durchbruch bei Temperatur:

VCH	Substanz- aufgabe (mg)	35°C	45°C	55°C
CH_2Cl_2	91,4	40%	69%	95%
CHCl_3	9,5	3	34	84
CCl_4	3,9	1	21	48
CH_3CCl_3	6,1	Spuren	4	51
C_2HCl_3	7,4	Spuren	Spuren	29
C_2Cl_4	4,8	0	0	0

Tab. 3.1.1.3-1: Adsorberdurchbruch in Abhängigkeit der Temperatur; Injektionsvolumen 100 µl

nachgeschalteten zweiten Adsorber wird hier unberücksichtigt gelassen (definiert als 0%). Er wurde indirekt bereits bei der Ermittlung der Wiederfindungsraten bestimmt (vgl. 3.1.1.2).

Es zeigt sich, daß für Trichlormethan bereits bei 35°C ein geringfügiger Durchbruch zu beobachten ist. Allein Tetrachlorethen wird auch bei einer Adsorbentemperatur von 55°C noch quantitativ an XAD-2 adsorbiert. Die relativ hohe Durchbruchsrates beim Dichlormethan deutet darauf hin, daß auch bei Eiskühlung keine vollständige Retention dieser Verbindung zu erreichen wäre.

Als Faustregel gilt auch hier, daß sich das Retentionsvolumen verdoppelt, wenn man die Sorbentientemperatur um 10 K senkt (78). Bei der Probenahme vor Ort wird daher mit Eiskühlung gearbeitet, auch um gleichbleibende Sorptionsbedingungen zu garantieren.

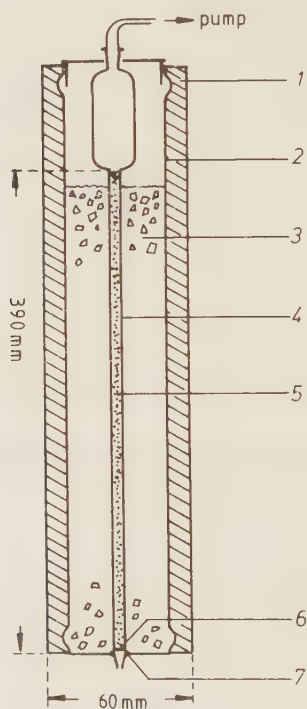


Abb. 3.1.1.3-2: Aufbau des eisgekühlten Adsorbers

- 1 = Wärmeisolation
- 2 = Polyethylenbehälter
- 3 = Eiswassermischung
- 4 = Adsorber aus Duran-Glas (ID: 4 mm)
- 5 = Adsorberharz XAD-2
- 6 = Fritte D o
- 7 = Kunststoffdichtung

Als Kühlbehälter wurde ein Polyethylen-Abflußrohr ($\varnothing$ 40 mm) mit Muffe und durchbohrtem Blindstopfen verwendet, das zusätzlich mit einer 1 cm dicken Schaumisolationsschale versehen wurde, um auch bei extremen Außentemperaturen während der Probenahme über Stunden eine ausreichende Kühlung zu gewährleisten.

3.1.1.4 Luftfeuchtigkeit

Verschiedene Autoren verwenden Trockenrohre mit unterschiedlichen Trockenmitteln ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, MgSO_4 , NaOH , CaSO_4 , Na_2WO_4 , Na_2SO_4), die vor die eigentlichen Adsorberrohre geschaltet werden, um gegebenenfalls störende Einflüsse von Wasserdampf zu eliminieren (72, 76, 58).

Eigene Modellversuche mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -Trockenrohren (nach 76) ergaben, daß Trichlormethan, Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan nur unvollständig, die ungesättigten Verbindungen Trichlorethen und Tetrachlorethen kaum noch in den nachgeschalteten Adsorberrohren wiedergefunden wurden.

Besondere Bedeutung hat die Vortrocknung nur bei extremer Kühlung unterhalb 0°C (- eine starke Kühlung kann notwendig sein, wenn das Retentionsvolumen für besonders flüchtige Verbindungen wie z.B. die FCKW gesteigert werden soll).

Bei Adsorbertemperaturen oberhalb des Gefrierpunktes von Wasser erscheint eine Vortrocknung bei Verwendung relativ unpolarer Sorbentien nicht notwendig. Bei Tenax GC (Poly(-2,6-diphenyl-p-phenylenoxid)) und zum Teil auch bei Aktivkohle als Adsorbentmaterial erwies sich eine Vortrocknung als überflüssig (78, 79,80).

Das extrem unpolare XAD-2-Harz sollte daher ebenfalls durch Wasserdampf nicht wesentlich in seinen Sorptionseigenschaften für unpolare Substanzen beeinträchtigt werden. Neuerdings wird XAD sogar direkt zur Festflüssig-Extraktion von polaren (d.h. nicht flüssigflüssig-extrahierbaren) Chlorkohlenwasserstoffen aus Wasser verwendet (81).

XAD-2	spezifische Oberfläche (m ² /g)	rel. Feuchte (%)	Bemerkungen
Probe A	203	ca. 0	bei 100 °C getrocknet
Probe B	226	ca. 60	Raumluftfeuchte
Probe C	218	ca. 100	ges. Wasserdampf

Tab. 3.1.1.4-1: Spezifische Oberfläche mehrfach benutzter XAD-2-Proben bei verschiedenen Luftfeuchten

Mittels des dynamischen BET-Verfahrens (O₂-Sorption; (82)) wurde die spezifische Oberfläche mehrfach benutzter XAD-2-Harze unterschiedlicher Feuchte bestimmt (Tab. 3.1.1.4-1).

Eine Belegung der Harzoberfläche mit Wassermolekülen war nicht erkennbar. Es kann davon ausgegangen werden, daß durch Feuchtigkeit in den Adsorbern deren Eigenschaften nicht meßbar beeinträchtigt werden.

Bei hohen Außentemperaturen und gleichzeitiger hoher Luftfeuchte (Tropengebiete) wurde während der Probenahme in einigen Fällen ein "Verstopfen" der Adsorber beobachtet. Hierfür wurde zunächst keine Erklärung gefunden.

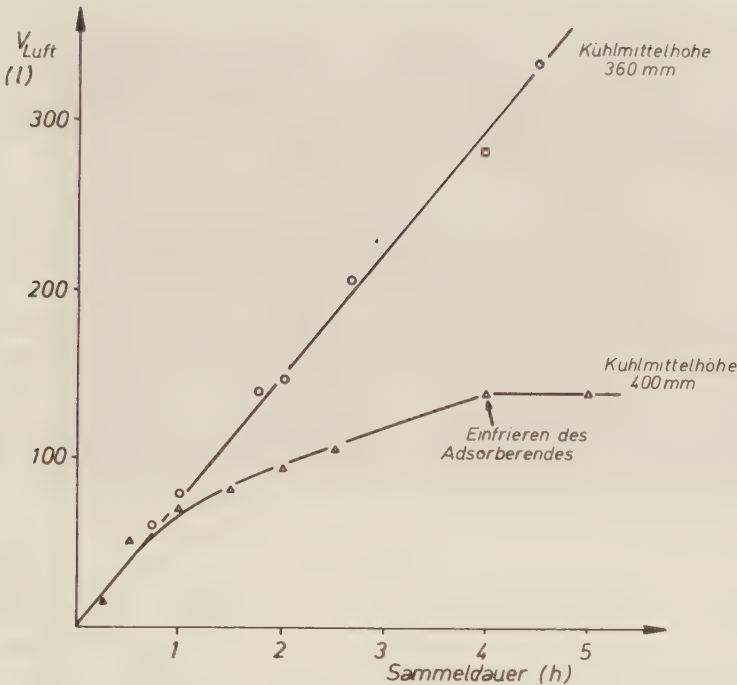


Abb. 3.1.1.4-2: Volumenströme in Adsorbern mit unterschiedlicher Kühlmittelhöhe

Bei genauer Untersuchung zeigte sich, daß bereits nach etwa 80 l Durchfluß eine merkliche Reduzierung des Volumenstroms einsetzte, bis nach etwa 140 l gar kein Durchfluß mehr registriert wurde (Abb. 3.1.1.4-2).

Die Ursache hierfür war ein Zufrieren des Adsorbers am pumpenseitigen oberen Ende. Unter Eiskühlung kondensierte Wasserdampf im Adsorber. Dadurch erhöhte sich zunächst der Strömungswiderstand und entsprechend der Unterdruck auf der Saugseite. Aufgrund des JOULE-THOMSON-Effekts (Die Adsorberfüllung bewirkte eine extreme Drosselung!) kam es

dann am saugseitigen Ende der Fließstrecke zu einer Abkühlung unter den Gefrierpunkt.

Durch eine Senkung des Kühlmittelstands bis ca. 2 cm unterhalb der Adsorberfüllung konnte ein Zufrieren verhindert und eine störungsfreie Probenahme gewährleistet werden (linearer Verlauf des Volumenstroms).

3.1.2 Luftvolumenmessung

Während der ersten Meßkampagne im Sommerhalbjahr 1979 wurde das Volumen der gezogenen Luftproben über ein nachgeeichtetes Rotameter bestimmt. Der Volumenstrom mußte während der Probenahme ständig auf den Sollwert nachgestellt werden, um eine verlässliche Angabe über das durchgeflossene Luftvolumen machen zu können.

Die werksseitig mitgelieferten Eichkurven waren für Normaldruck ausgeführt. Da das Rotameter aber saugseitig, d.h. mit Unterdruck, direkt im Anschluß an die Adsorberrohre betrieben wurde, war eine Neueichung unbedingt erforderlich.

Einflüsse von Temperatur und Luftfeuchte, sowie Schwankungen in der Packungsdichte der Adsorberfüllungen waren nur schwer quantifizierbar. Daher wurde später zu einer integralen Volumenmeßmethode mittels eines Gaszählers übergegangen.

Die Strömungsgeschwindigkeit bei der Probenahme betrug im Mittel 63,6 l/h (Standardabweichung 10,8 l/h).

3.1.3 Mobile Sammelstationen

Bei der Probenahme vor Ort wurden würfelförmige Kompaktstationen verwendet (Abb. 3.1.3-1), die mit einer Saugpumpe (12 V, 60 W; Firma Schäfer bzw. Firma Medap), einer Gasuhr (trockene Bauweise) und einem Bleiakku als Stromquelle bestückt waren. Ein- und Ausschaltzeit waren programmierbar. In die Abluftleitung der Pumpe, die zum Gaszähler führte, war zu Kühlungszwecken eine ca. 1 m lange Cu-Rohrwendel eingebaut (83).

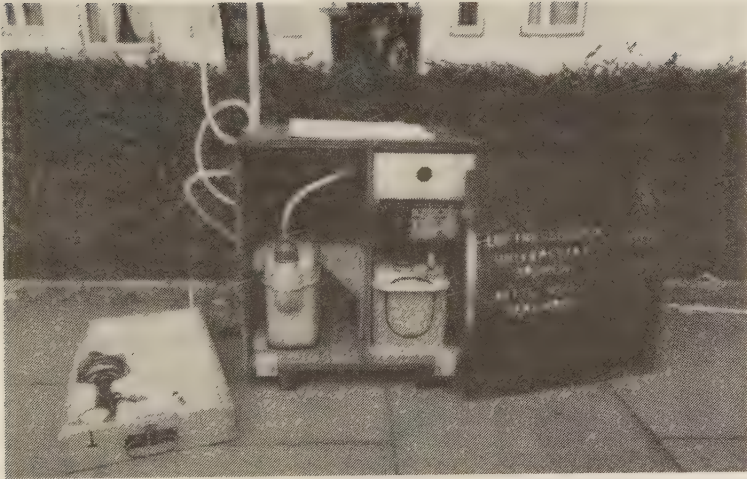


Abb. 3.1.3-1: Mobile Sammelstation am Einsatzort mit geöffneter Frontplatte.

Die Gasuhren (aus Beständen der Stadtwerke AG, Bremen) wurden mittels eines Präzisionslaborgaszählers überprüft. Die Standardabweichung der gemessenen Volumina betrug weniger als $\pm 2\%$.

Ansaug- und Abluftanschlüsse waren nach außen geführt und mit Schnellkupplungen aus Messing versehen. An ca. 1 m langen Stativstangen konnten die Adsorber mit Kühlmantel eingehängt werden.

Bei extrem hohen Außentemperaturen (äquatoriale Wetterbedingungen; vgl. 3.2.3) erwies sich der Einbau von Kühlventilatoren für die Pumpen als notwendig.

3.2 Probenahme

3.2.1 Auswahl der Meßpunkte im Stadtgebiet von Bremen

Eine flächendeckende Probenahme (wie sie z.B. die TA-Luft vorsieht) wurde wegen der begrenzten Arbeitskapazität und Zahl der Sammelgeräte nicht in Betracht gezogen. Bei fünf zur Verfügung stehenden Sammelgeräten konnten zwei Meßfahrten pro Tag - entsprechend 10 Meßpunkten - durchgeführt werden. Somit ergab sich die Notwendigkeit, 10 Meßpunkte im Stadtgebiet auszuwählen.

In der Testuntersuchung 1979 wurden an fünf Punkten (Punkt 11 bis 15 in Abb. 3.2.1-1) Messungen gemacht. Aus diesen Messungen wurde der Schluß gezogen, daß lokale Emissionen eher von Bedeutung seien als bestimmte Stadtteilstrukturen. So wurden z.B. in den vergleichsweise dünn bebauten Randbezirken (Punkt 13: Wolfskuhlenweg/Parzellegebiet Nähe Flughafen; Punkt 14: Universität) ähnliche Konzentrationen gemessen wie im Gebiet dichter Bebauung (Punkt 12: Humboldtstraße/Ostertor-Steintor)*. In einem Wohngebiet mit nahegelegenen Industrieansiedlungen unweit des Werftgeländes der AG Weser (Stadtteil Gröpelingen) wurden zum Teil erhöhte Werte und in einem überwiegend gewerblich genutzten Gebiet (Sebaldsbrücker Heerstraße/Höhe Daimler Benz) relativ hohe Immissionswerte festgestellt.

Da von Gewerbegebieten eher VCH-Emissionen zu erwarten waren als von reinen Wohngebieten, wurde angestrebt, die Meßpunkte so zu placieren, daß strukturell unterschiedliche Gebiete gleichermaßen repräsentiert würden.

* vgl. Tab. 4.1.3-7



Die so getroffene Auswahl der Punkte stellt einen Kompromiß dar zwischen einer zufälligen Verteilung zur repräsentativen Mittelwertschätzung für das gesamte Stadtgebiet und einer emissionsorientierten Punktauswahl unter Einbeziehung konkreter Voruntersuchungen.

Die ausgewählten Meßpunkte verteilen sich auf die unterschiedlichen Strukturbereiche des Stadtgebiets wie folgt:

Stadtstruktur	Meßpunkte Nr.	
	1981/82	1979
überwiegendes Wohngebiet	6,8,9	12
überwiegendes Gewerbegebiet	1,2,7	15
Mischformen	3,4,5,10	11
Randbereiche		13,14

Tab. 3.2.1-2: Verteilung der Meßpunkte auf verschiedene Strukturbereiche im Stadtgebiet Bremens (vgl. Abb. 3.2.1-1)

Es wurde darauf geachtet, daß die Punkte nicht in unmittelbarer Nähe erkennbarer VCH-Emissionsquellen lagen. Die genaue Lage der Meßpunkte ist dem Anhang zu entnehmen.

3.2.2 Durchführung der Probenahme

In wechselnder Reihenfolge wurden die Stationen an den bezeichneten Punkten aufgestellt und in Betrieb gesetzt.

Die Ansaugöffnung befand sich in Luv ca. 1 m über dem Erdboden. Nach etwa zwei Stunden wurden die Geräte in der Reihenfolge der Ausbringung wieder eingezogen. Das mittlere Luftprobenvolumen betrug 140,3 l.

Die Adsorberrohre wurden vor der Probenahme in einem Plexiglasbehälter aufbewahrt und erst für die Probenahme mit dem Kühlmantel versehen und mit der Eis-Wassermischung beschickt. Nach der Probenahme wurden sie in den Kühlmänteln belassen und am oberen Ende mit einem Glasstopfen, am unteren mit Parafilm verschlossen.

Nach Ausbringung der Sammelstationen an den weiteren fünf Punkten wurden die ersten beladenen Adsorber ins Labor befördert und nach Erwärmung auf Raumtemperatur eluiert.

Mit der zweiten Charge wurde entsprechend verfahren.

3.2.3 Probenahme an Bord des Forschungsschiffes POLARSTERN

Zur Untersuchung von emissionsfernen Reinluftgebieten wurden von Bord des deutschen Polarforschungs- und Versorgungsschiffs POLARSTERN während einer Überfahrt von Rio de Janeiro nach Bremerhaven im März/April 1983 Proben genommen.

Um schiffseigenen Kontaminationen zu entgehen, (zeitweise wurden Farbarbeiten auf dem Vorschiff ausgeführt) mußte die Probenahme an besonders hoch gelegenen Stellen an Bord des Schiffes erfolgen (Abb. 3.2.3-1).

Zunächst wurde während der Fahrt bei verschiedenen Windrichtungen durch Ausbringen leichter Papierschnitzel am Bug des Schiffes der Verlauf der Luftströmungen über Deck und Aufbauten hinweg studiert. Auf dem Peildeck, dem obersten Deck des Schiffes, war an Steuerbordseite ein Container für meteorologische und luftchemische Meßgeräte aufgebaut. Auf dem Dach dieses Containers (ca. 25 m über der Wasseroberfläche) sowie im sogenannten Krähen-nest (ca. 28,5 m über der Wasseroberfläche) waren keinerlei Abluftströmungen vom Vorschiff mehr zu beobachten, solange die relative Windrichtung nicht achterlicher als querab war.

DEUTSCHES POLARFORSCHUNGS - UND VERSORGUNGSSCHIFF

"POLARSTERN"

KLASSE: GL 400 A4 ARC 3 GL 4 MC ARC 3 AUT-16/24
SCHIFFSKÖRPER VERSTÄRK FÜR EINEN EISDRUCK VON 8 N/cm²
IM MITTEL- UND HINTERSCIFF UND 9,5 N/cm² IM VORSCHIFF

LÄNGE ÜBER ALLES ca 118,00 m
LÄNGE ZWISCHEN DEN LÖTEN 102,20 m
BREITE AUF SPANTEN 23,00 m
SEITENHOHE BIS 1. DECK 13,80 m
KONSTRUKTIONSTIEFGANG ÜBER BASIS ca 10,00 m
FREIBORDTIEFGANG ca 10,50 m

41 100 BAUWEITEN
HÖRDALEVERKE DEUTSCHE WERFT AG
KIEL WERFT KÖNIGSBERG C/UM
REINSDORF

PLAN NR. BAUGESAMMTER FÜR FORSCHUNG UND TECHNOLOGIE BOHM
DARLEGEUNG, BAUAUFSCHE SCHIFFKO GMBH VERBUND
2. Aufl. Zentrale, Schiffs- und Maschinenbau

SCHIFFKO GMBH ZN O-603.05/

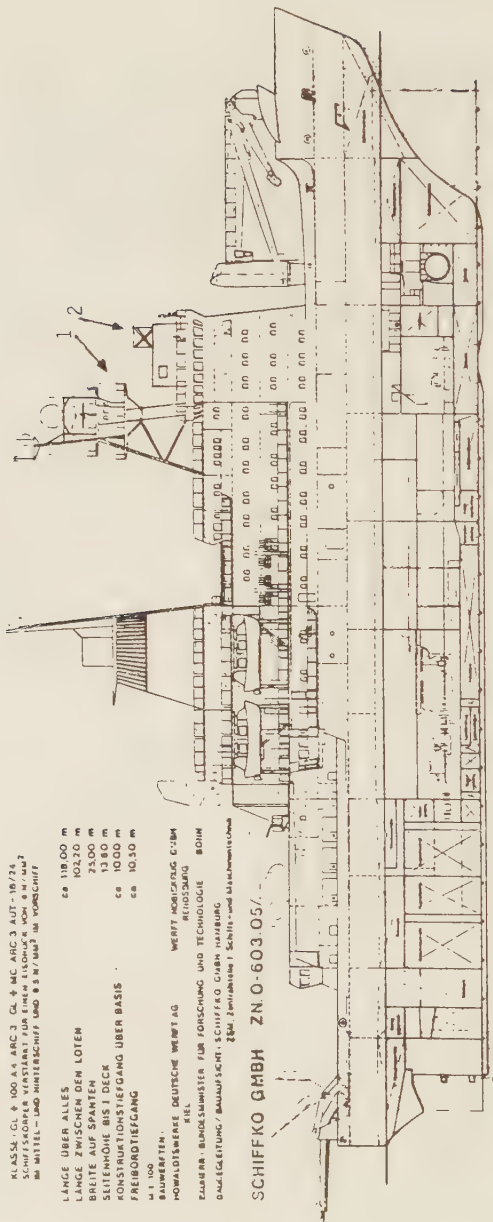


Abb. 3.2.3-1: Probenahmestellen an Bord des FS POLARSTERN
1 "Krahennest"; 2 Containerdach/Peildeck

Um die Nachweisgrenze zu senken (vgl. 3.4.2) wurden die Probenvolumina von 140 auf ca. 300 l erhöht.

Die beladenen Adsorberrohre wurden nach der Probenahme sofort im Labor des Schiffes aufgearbeitet und als Pentanextrakte bis zum Ende der Reise im Kühlschrank ($T = 3^{\circ}\text{C}$) aufbewahrt.

3.3 Probenaufbereitung

Durch Fraktionieren des Eluats wurde das minimale Eluatvolumen bestimmt (Abb. 3.3.1-1). Ein Eluatvolumen von 5 ml erwies sich bei einer Adsorberlänge von 390 mm als ausreichend.

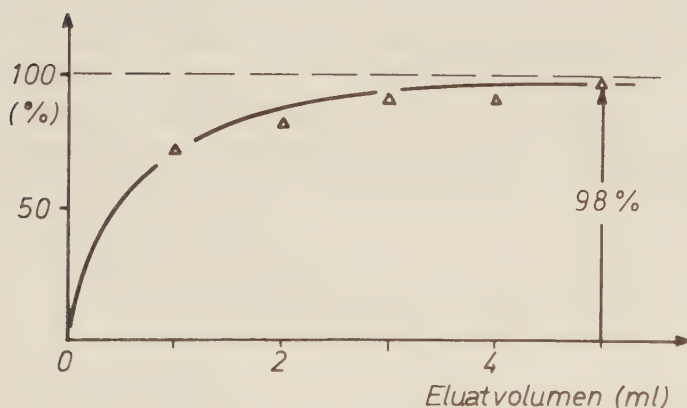


Abb. 3.3.1-1: Effektivität der Elution mit n-Pentan in Abhängigkeit des Elutionsvolumens bei $T = 22^{\circ}\text{C}$

Bei Proben, die bei hoher Luftfeuchte gewonnen wurden, wurde zusätzlich eine zweite Fraktion von 1,5 ml eluiert. Es zeigte sich, daß in dieser zweiten Fraktion (von 5 ml bis 6,5 ml) im Mittel nur ca. 2% der VCH-Menge bezogen auf die erste Fraktion von 5 ml enthalten waren. Die gewonnenen Meßwerte wurden entsprechend korrigiert.

Die Elution wurde im wesentlichen nach dem für die Wasseranalytik entwickelten Verfahren (12) bei Raumtemperatur in eine eisgekühlte Vorlage hinein (5 ml Meßkolben) durchgeführt.

Nach Zugabe von 100 µl eines internen Standards (Trichlorbrommethan in Aceton) wurde jeweils ein Aliquot der Eluate in GC-Violen mit Septumverschluß abgefüllt und bis zur gaschromatographischen Analyse im Kühlschrank aufbewahrt.

Die Eluatreste wurden gesammelt, um später für die GC/MS-Analyse verwendet zu werden (s. 3.4.4).

Abweichend von dem in der Wasseranalytik praktizierten Verfahren wurde hier eine "Gegenstrom-Elution" angewandt. Die Fließrichtung des Elutionsmittels war dabei der Fließrichtung der Luft (während der Probenahme) entgegengerichtet. Hierdurch war eine vollständigere Elution unter Ausnutzung des Konzentrationsgradienten im Adsorberrohr zu erwarten.

Am Tag vor der nächsten Probenahme wurden die Adsorberrohre mit 10 ml Aceton und 10 ml ultrareinem n-Pentan extrahiert und anschließend bei 100°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet.

Wiederholungen einiger GC-Analysen nach zweimonatiger Standzeit der Eluate zeigten keinerlei Veränderungen bezüglich der VCH-Konzentrationen.

3.4 Gaschromatographie und Massenspektrometrie

3.4.1 Gaschromatographie

Bei der Gas-Flüssig-Chromatographie wurden bis zu 2,5 µl der Pentaneluate im "splitless"-Modus mit automatischem Probengeber injiziert. Als Trägergase dienten Argon/Methan (im Verhältnis 95 : 5) und später Wasserstoff, wodurch sich die Analysendauer beträchtlich verkürzen ließ.

Da sich beim Wechsel des Trägergases von Argon/Methan auf Wasserstoff das Minimum der Van-Deemter-Kurve (Funktion der theoretischen Trennstufenhöhe von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases) zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten verschiebt (84), muß der Vordruck des Trägergases erhöht werden. Der optimale Trägergasdruck wird empirisch ermittelt. Die beste Trennleistung wurde auf einer HP-Kapillare erreicht (s. Anhang).

Aufgrund der vorhandenen apparativen Ausstattung war ein quantitativer Nachweis der relativ tiefsiedenden Verbindungen Difluordichlormethan (-29°C), Monofluortrichlormethan (23°C) oder Dichlormethan (40°C) nicht möglich.

Der Siedepunkt des Lösemittels (n-Pentan: 34°C) sollte ca. 25 K unter dem der ersten eluierten Komponente liegen. Die Anfangstemperatur des Temperaturprogramms (T_1) sollte mindestens 15 K tiefer sein als die Siedetemperatur des verwendeten Lösemittels (85). Eine Anfangstemperatur von ca. 20°C (entsprechend 15 K unterhalb des Siedepunktes von n-Pentan) war aber ohne ein kühlabares Säulensystem nicht zu erreichen.

3.4.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen von VCH-Spuren in Luft hängen von folgenden Parametern ab:

- Volumen der Luftprobe
- Volumen des Eluats
- Volumen der Injektion in den GC
- spezifische Empfindlichkeit des Detektors ("response")
- Rauschen des Detektorsignals (Grundlinie)

Die relative Empfindlichkeit der untersuchten VCH im Elektroneneinfangdetektor (ECD) ist in Tab. 3.4.2-1 angegeben.

CCl_4	CHCl_3	CH_3CCl_3	C_2HCl_3	C_2Cl_4
1	0,12	0,31	0,17	0,64

Tab. 3.4.2-1: ECD-Empfindlichkeit für 5 VCH
(bezogen auf CCl_4)

Bei einem Injektionsvolumen von 2,5 μl , einem Eluatvolumen von 5 ml und einer minimal auszuwertenden peak-Fläche von 500 relativen Flächeneinheiten ("areas") sowie einem durchschnittlichen Luftprobenvolumen von 140 l ergeben sich folgende Nachweisgrenzen:

CCl_4	CHCl_3	CH_3CCl_3	C_2HCl_3	C_2Cl_4
0,008	0,067	0,026 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0,048	0,013

Tab. 3.4.2-2: Nachweisgrenzen von VCH unter den obengenannten Bedingungen

Die Nachweisgrenzen könnten entsprechend weiter gesenkt werden, wenn größere Luftvolumina angereichert würden.

3.4.3 Externe und interne Standardisierung

Die Gaschromatographie gestattet keine absolute Identifizierung chemischer Verbindungen. Vielmehr ist sie eine Relativmethode, bei der ein qualitativer und quantitativer Nachweis durch Vergleich von Retentionszeiten und peak-Flächen eines externen Standards durchgeführt wird.

Das heißt, die nachzuweisenden Verbindungen müssen bekannt sein und in Form von Standardlösungen bekannter Zusammensetzung parallel zu den authentischen Proben gaschromatographiert werden. Zusätzlich wird eine definierte Menge eines internen Standards zugegeben. Der interne Standard dient als Bezugssystem zur Eliminierung systematischer Fehler. Hier wurde die Verbindung Trichlorbrommethan als interner Standard benutzt, die in authentischen Proben nicht vorkommt und eine Retentionszeit zwischen der von Trichlorethen und Tetrachlorethen besitzt (s. Anhang).

Die Linearität des Gaschromatographen bzw. des Detektors wurde von Zeit zu Zeit mit Hilfe von Standardlösungen verschiedener Konzentrationen überprüft. Bei Verwendung von Argon/Methan als make-up-Gas (andere Gase wie z.B. Stickstoff sind ebenfalls mit Erfolg verwendet worden) erwies sich der ECD im Konzentrationsbereich von 2.000 µg/l bis 1 µg/l als linear (vgl. (86)).

Die Reinheit der verwendeten Standardsubstanzen betrug zwischen 95 und 99% (lt. Herstellerangabe). Bei allen Standardsubstanzen wurde die Reinheit bezüglich ECD-aktiver Verunreinigungen überprüft. Sie betrug mehr als 98,5%.

Die Standardlösungen wurden durch Einwaage in Aceton und zweimaliges Verdünnen (gravimetrisch) mit n-Pentan hergestellt.

3.4.4 GC/MS-Kopplung

Eine Absicherung der gaschromatographischen Ergebnisse für jede einzelne der ca. 200 Proben mit Hilfe der Massenspektrometrie als Absolutmethode war aus technischen und Kapazitätsgründen im Rahmen des Service-Betriebs im Fachbereich nicht möglich und erschien auch nicht sinnvoll.

Es wurde daher folgendes vereinfachtes Verfahren praktiziert: Alle für die GC nicht benötigten Eluatreste wurden gesammelt und später durch vorsichtiges Überblasen mit N_2 (99,996%) auf ca. 1/100 eingengt. Das so gewonnene "Durchschnittseluat" wurde mittels GC/MS-Kopplung untersucht (GC/MS-Daten und -Spektren s. Anhang). Mit Hilfe der Single-ion-detection konnten folgende Verbindungen nachgewiesen werden:

- Tetrachlormethan
- 1,1,1-Trichlorethan
- Trichlorethen
- Tetrachlorethen

Trichlormethan wurde aufgrund einer Kontamination im Dichtungssystem der Einlaßschleuse und wegen der Überlagerung durch den Lösemittelpeak nicht erfaßt.

Mittels der GC/MS-Technik konnten jedoch die drei Isomere des Dichlorbenzols als Verunreinigungen in der Außenluft nachgewiesen werden. 1,2-Dibrommethan war massenspektrometrisch in der Sammelprobe nicht nachweisbar (vgl. 4.4.5, Seite 111).

3.5 Zuverlässigkeit des Nachweisverfahrens

Das gesamte Untersuchungsverfahren setzt sich aus verschiedenen fehlerbehafteten bzw. zufällig streuenden Teilverfahren zusammen, deren Varianzen (s^2) sich zur Varianz der Gesamtmethode addieren. Mit einem Zufallsfehler behaftet sind folgende Teilschritte bzw. Meßgrößen:

1. Volumenmessung bei der Probenahme
2. Sorption am XAD-2-Harz
3. Elution nach der Probenahme
4. Elutionsvolumen (Meßkolben)
5. Standardeinwaage/Eichung des GC
6. Injektionsvolumen
7. Empfindlichkeit des Detektors
8. Peak-Flächenintegration

Die Streubreite der Schritte 6 bis 8 (Gaschromatographie) wurde durch mehrmaliges Injizieren der gleichen Probe ermittelt. Es wurde davon ausgegangen, daß die Meßwerte ($N = 15$) annähernd t-verteilt seien.

Die Streubreite ergibt sich in Abhängigkeit des Vertrauensbereiches für die fünf untersuchten Verbindungen (Tab. 3.5-1).

Vertrauens- bereich	relative CHCl_3	relative Streubreiten in CCl_4	relative Streubreiten in CH_3CCl_3	$\pm\%$ des Mittelwertes C_2HCl_3	$\pm\%$ des Mittelwertes C_2Cl_4
67% (= 2s)	8,8	9,7	9,1	10,3	7,6
95%	18,9	20,8	19,5	22,1	16,4
99%	26,2	28,9	27,1	30,1	22,6

Tab. 3.5-1: Prozentuale Streubreiten nach $\bar{x} \pm t_{\alpha,n} \cdot s$ des gaschromatographischen Nachweises bei unterschiedlichen Vertrauensbereichen ($N = 15$)

Im Falle einer schadhafte Kolben-Nadeleinheit einer 5 µl-Spritze wurden bei automatisierter Flüssiginjektion Variationskoeffizienten von über 30% beobachtet! Die Streubreite speziell der gaschromatographischen Analytik wurde daher in gewissen Abständen überprüft.

Die Streubreite der Schritte 1 bis 8, also der Gesamtmethode von der Probenahme bis zur gaschromatographischen Auswertung wurde in zwei unabhängigen Versuchen an unterschiedlichen

Tagen ermittelt, um so die Realverhältnisse besser zu repräsentieren (Abb. 3.5-2).

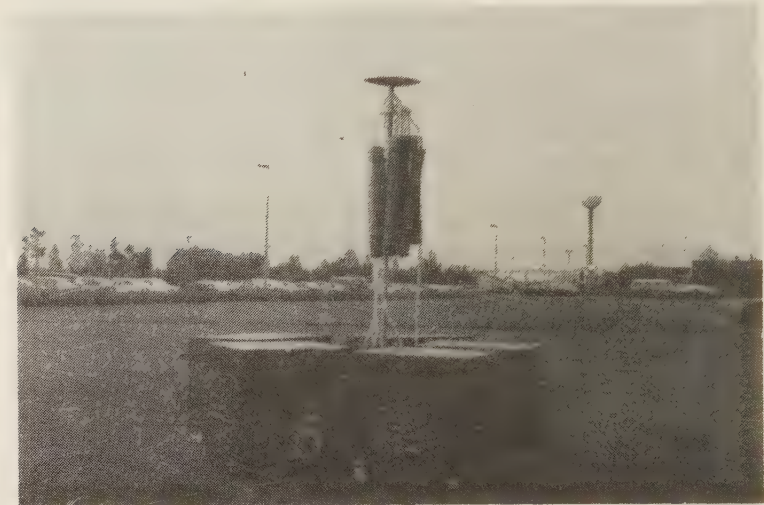


Abb. 3.5-2: Anordnung der Sammelgeräte während der Simultanprobenahme zur Bestimmung der Streubreite des Meßverfahrens.

Da nur fünf Probenahmegeräte zur Verfügung standen, konnten maximal jeweils fünf Simultanproben genommen werden. Diese Simultanläufe (Im ersten Lauf fiel ein Gerät während der Probenahme durch einen Pumpenschaden aus.) wurden zu Anfang (November 1981) und nach Beendigung der Bremer Meßkampagne (Oktober 1982) durchgeführt.

Zur Abschätzung der Streubreite wurden die Varianzen aus beiden Läufen arithmetisch gemittelt. Im einzelnen ergaben sich folgende Werte:

	CHCl ₃	CCl ₄	CH ₃ CCl ₃	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄	
A						
$\bar{x}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.n.	1,46	0,71	0,11	0,41	Nov. 81
s^2	-	0,057	0,004	0,0003	0,003	$\bar{V} = 130$ l N = 4
B						
$\bar{x}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1,24	0,58	2,28	1,53	1,75	Okt. 82
s^2	0,019	0,004	0,080	0,007	0,019	$\bar{V} = 149$ l N = 5
Vertrauensbereich	Mittelwerte der Streuung in $\pm \mu\text{g}/\text{m}^3$					
67% (=2 s)	0,14	0,18	0,21	0,06	0,15	
95%	0,32	0,40	0,47	0,14	0,39	N = 9
99%	0,46	0,59	0,69	0,20	0,50	

Tab. 3.5-3: Konzentrationsmittelwerte und Varianzen aus zwei simultanen Probenahmeserien sowie die mittlere Streuung des Gesamtverfahrens (N = 9) für die untersuchten VCH bei verschiedenen Vertrauensbereichen (Werte in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

n.n.: nicht nachweisbar

In erster Näherung ist eine Abhängigkeit der Streubreite von der Größe des Meßwerts nicht zu vermuten, d.h. die Genauigkeit des Verfahrens sollte mit steigenden Meßwerten zunehmen. Bei sehr kleinen Meßwerten (in der Größenordnung des Rauschens der Grundlinie) ist allerdings ein Anstieg der in Tab. 3.5-1 aufgeführten Streuungen der Gaschromatographie aufgrund einer fehlerhaften Integration sehr kleiner GC-peaks zu erwarten.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Immissionsmessungen in Bremen

4.1.1 Zeitliche Verteilung der Probenahme

Zur Untersuchung der Immissionskonzentrationen von Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen im Bremer Stadtgebiet wurde zunächst eine Versuchskampagne von April 1979 bis Oktober 1979 an fünf Punkten durchgeführt. Hierbei wurden erste Erkenntnisse über den Einfluß meteorologischer Parameter und der Verkehrsdichte sowie über die technische Durchführbarkeit einer größeren Meßkampagne gewonnen.

Mit vereinfachten, mobilen Probenahmestationen wurde später eine den Zeitraum eines ganzen Jahres umfassende Meßkampagne an 10 weiteren Punkten durchgeführt.

Während dieser vom 25.9.'81 bis 25.9.'82 dauernden Meßserie wurden in unregelmäßigen Abständen von durchschnittlich 33 Tagen Proben an jedem der 10 Meßpunkte genommen (genaue Zeitpunkte der Probenahme s. Anhang).

Die Dauer einer Probenahme je Meßpunkt betrug durchschnittlich 128 Minuten (Standardabweichung 21 min.).

Mit den fünf zur Verfügung stehenden Sammelstationen wurden jeweils an fünf Punkten annähernd simultan Luftproben genommen, so daß alle 10 Meßpunkte mit zwei Läufen erfaßt werden konnten. Daraus resultierte eine charakteristische Verteilung der Probenahme-Zeitpunkte mit zwei Maxima bei 11.00/12.00 bzw. 14.00/15.00 (Abb. 4.1.1-1).

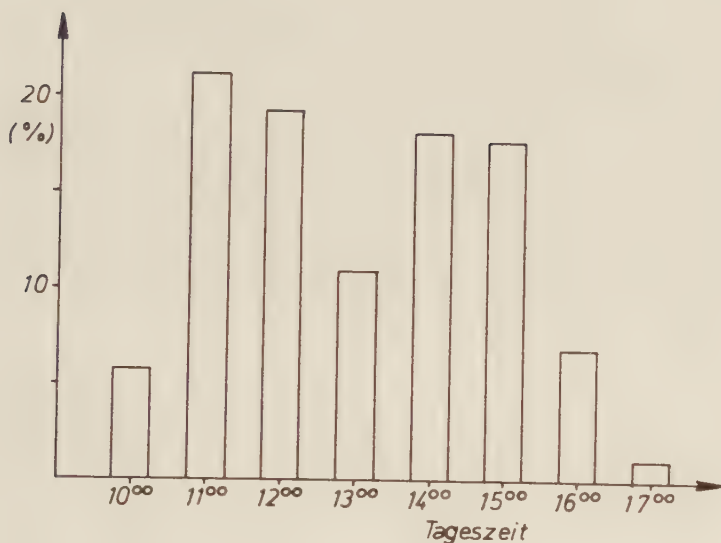


Abb. 4.1.1-1: Durchschnittliche Verteilung der Probenahmezeitpunkte (mittlere Sammeldauer: 128 ± 21 min.; $N = 115$)

Die Probenahme wurde im Laufe des Jahres 12 mal durchgeführt, so daß ein Probenkollektiv von $12 \cdot 10 = 120^*$ Proben zur Verfügung stand.

Die Fahrroute zum Aufstellen der Sammelstationen wurde systematisch variiert, um an allen Punkten mit gleicher Häufigkeit in der Vormittags- bzw. Nachmittagsserie Proben entnehmen zu können.

* Bei fünf Proben traten entweder bei der Probenahme oder nachträglich im Labor technische Fehler auf, die eine Auswertung nicht zuließen.

4.1.2 Konzentrationshäufigkeitsverteilungen

Aus den Konzentrationswerten aller 115 Luftproben lassen sich für jede der fünf untersuchten Chlorkohlenwasserstoffe charakteristische Häufigkeitsverteilungen darstellen (Abb. 4.1.2-1 - 5).

Aufgrund unterschiedlicher real auftretender Konzentrationsbereiche der entsprechenden Verbindungen und wegen einer übersichtlicheren graphischen Darstellung wurde die Anzahl der Konzentrationsklassen jeweils auf $Z = 115$ konstant gehalten. Daraus ergibt sich eine für jede Verbindung unterschiedliche Klassenbreite ΔX im Intervall

$$0,017 \mu\text{g}/\text{m}^3 \leq \Delta X \leq 0,435 \mu\text{g}/\text{m}^3.$$

Alle Verteilungen - mit Ausnahme der des Tetrachlormethans - weisen eine starke Asymmetrie auf (links steil mit langem Auslauf rechts). Eine Häufung bei niedrigen Konzentrationswerten sowie das Auftreten vereinzelter höherer Konzentrationswerte ist erkennbar. Durch eine halblogarithmische Darstellung $n(\ln \Delta X)$ wird eine linksseitige Spreizung der Abszisse erreicht (87), die den Verlauf im unteren Konzentrationsbereich detaillierter wiedergibt (Abb. 4.1.2-6 - 10).

Während für CCl_4 keine auffälligen Konzentrationswerte festgestellt wurden, sind bei den übrigen vier Verbindungen deutliche Konzentrationsspitzen erkennbar, die auf Emissionsquellen hinweisen.

Diese Tendenz wird auch aus den Varianzen der Konzentrationswerte deutlich: Mit Ausnahme der des Tetrachlormethans nehmen die Varianzen höhere Werte an als die arithmetischen Mittelwerte der Immissionskonzentrationen.

In allen Proben wurde Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorethen nachgewiesen. In einigen Proben

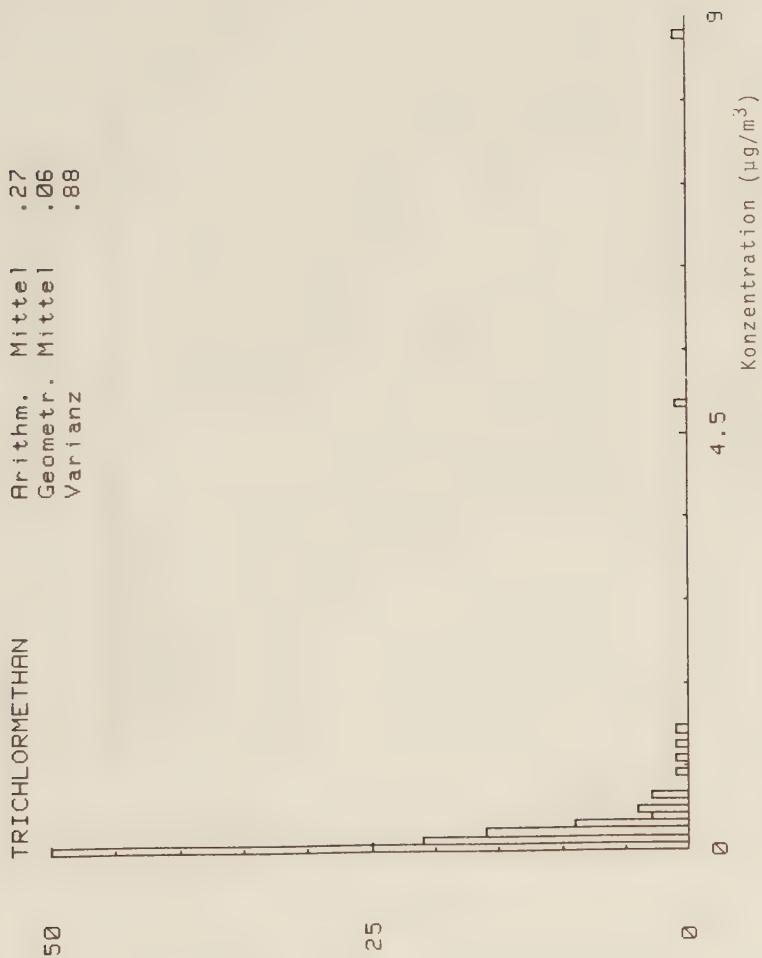


Abb. 4.1.2-1: Konzentrationshäufigkeitsverteilung von Trichlormethan in Bremen (N=115)

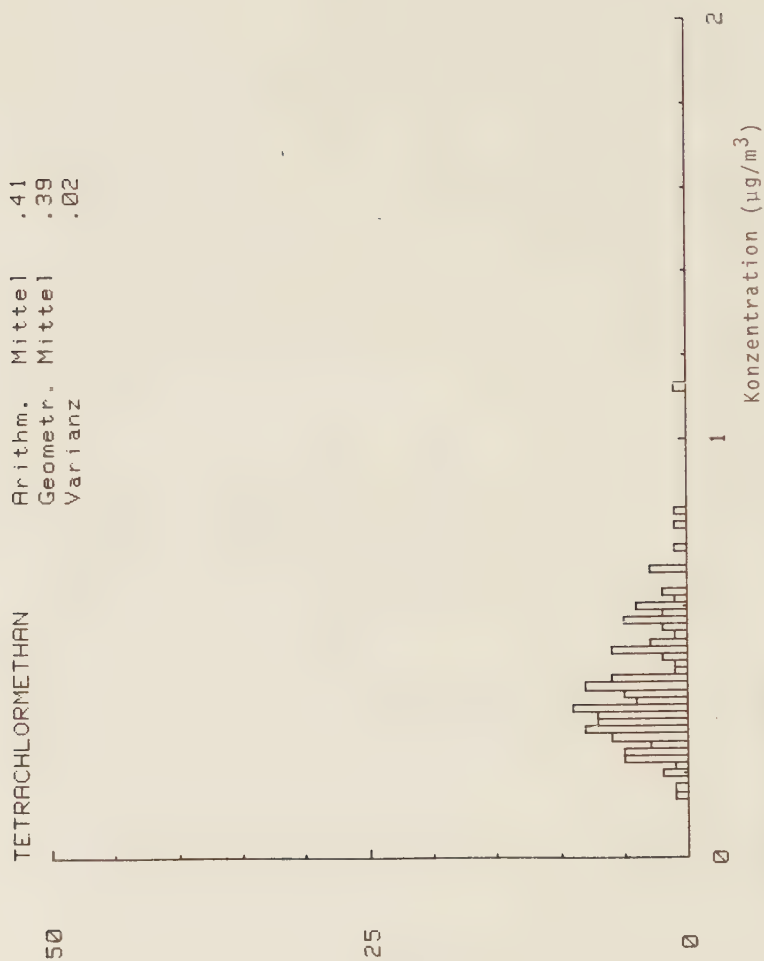


Abb. 4.1.2-2: Konzentrationshäufigkeitsverteilung
von Tetrachlormethan in Bremen (N=115)

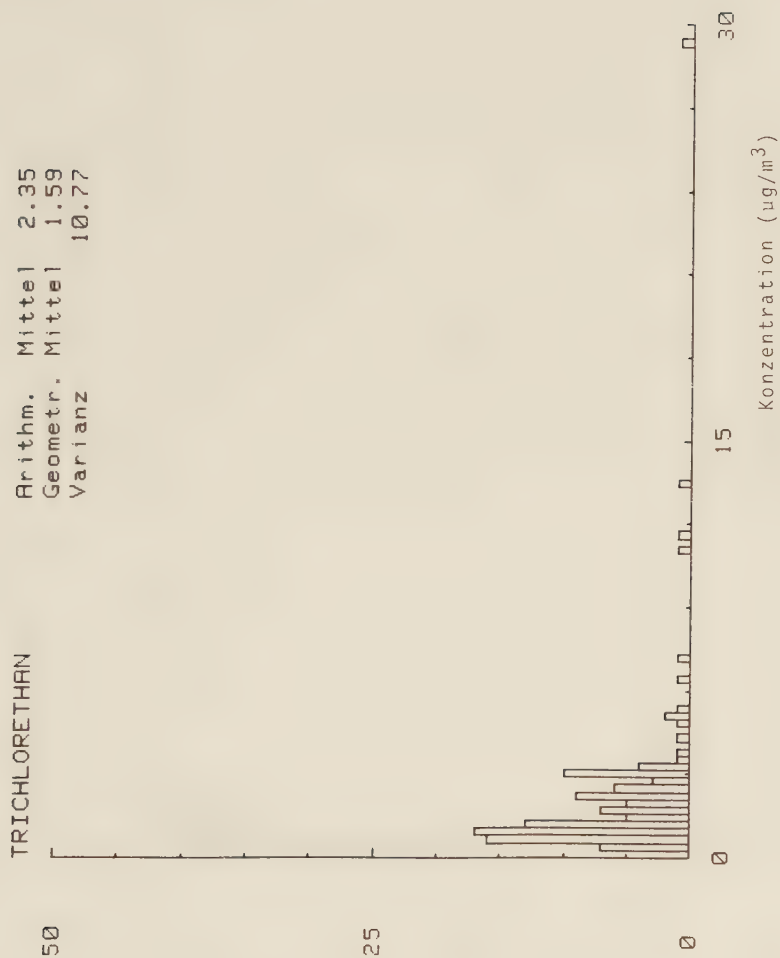


Abb. 4.1.2-3: Konzentrationshäufigkeitsverteilung von 1,1,1-Trichlorethan in Bremen (N=115)

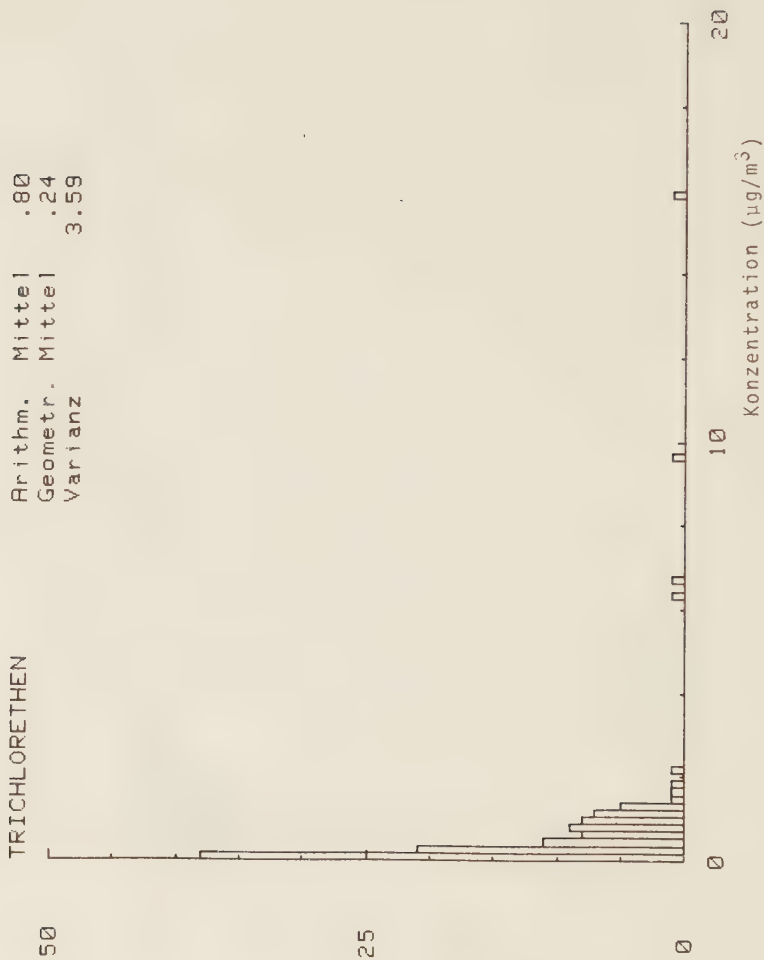


Abb. 4.1.2-4: Konzentrationshäufigkeitsverteilung von Trichlorethen in Bremen (N=115)



Abb. 4.1.2-5: Konzentrationshäufigkeitsverteilung von Tetrachlormethan in Bremen (N=115)

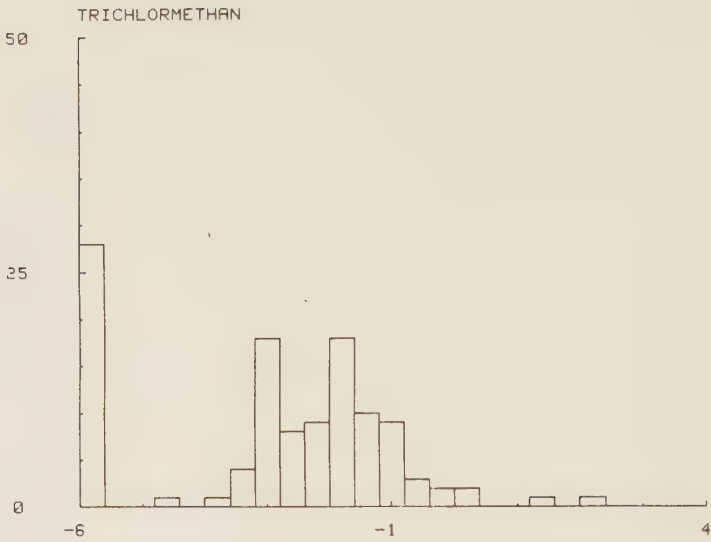


Abb. 4.1.2-6: Halblogarithmische Häufigkeitsverteilung $n(\ln x)$ für Trichlormethan

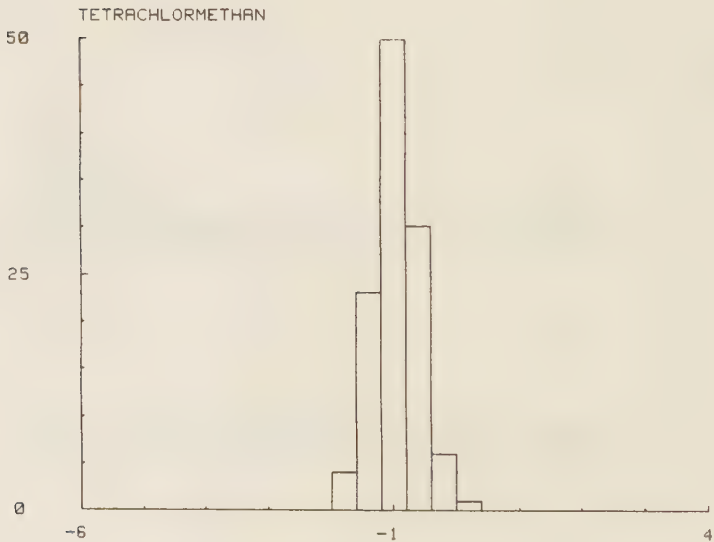


Abb. 4.1.2-7: Halblogarithmische Häufigkeitsverteilung $n(\ln x)$ für Tetrachlormethan

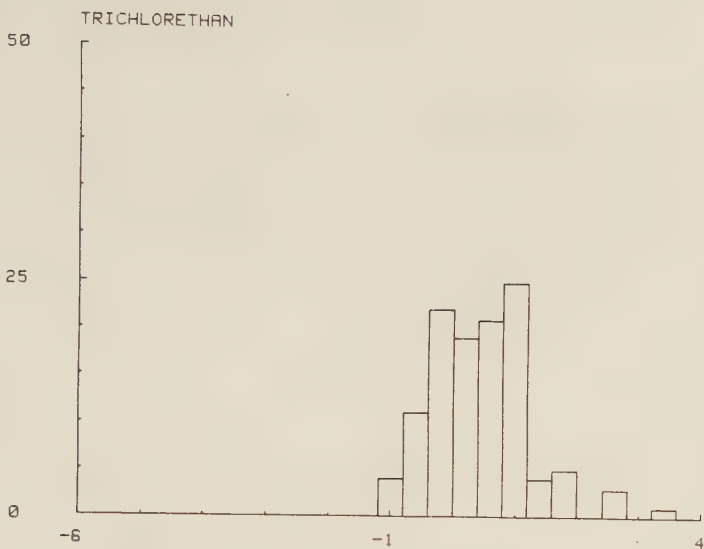


Abb. 4.1.2-8: Halblogarithmische Häufigkeitsverteilung $n(\ln x)$ für 1,1,1-Trichlorethan

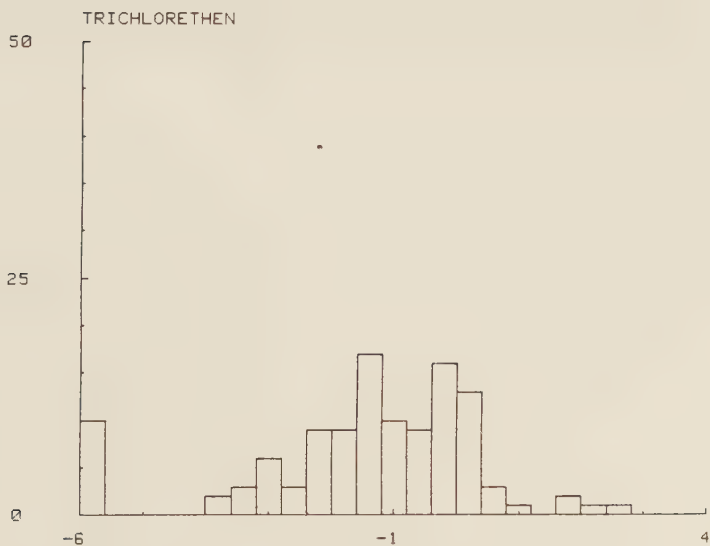


Abb. 4.1.2-9: Halblogarithmische Häufigkeitsverteilung $n(\ln x)$ für Trichlorethen

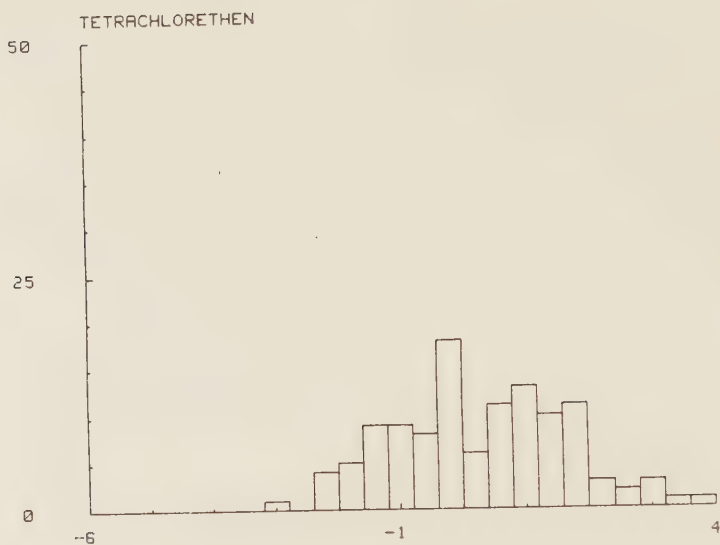


Abb. 4.1.2-10: Halblogarithmische Häufigkeitsverteilung $n(\ln x)$ für Tetrachlorethen

lagen dagegen die Konzentrationen von Trichlormethan und Trichlorethen unterhalb der Nachweisgrenze*. In Tab. 4.1.2-11 sind für jede der fünf Verbindungen die arithmetischen Mittelwerte $\bar{x}$, die Standardabweichungen s sowie die minimal bzw. maximal festgestellten Konzentrationen $x_{\min}$ bzw. $x_{\max}$ aufgeführt.

VCH	$\bar{x}$	s	$x_{\min}$	$x_{\max}$
CHCl_3	0,28	0,94	n.n.	8,84
CCl_4	0,41	0,14	0,14	1,13
CH_3CCl_3	2,35	3,28	0,40	29,30
C_2HCl_3	0,81	1,89	n.n.	15,90
C_2Cl_4	3,43	6,32	0,05	49,72
($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				

Tab. 4.1.2-11: Arithmetische Mittelwerte, Standardabweichungen und Minimal- bzw. Maximalkonzentrationen in Bremen (10 Punkte, 1981/82, N = 115; Werte in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

4.1.3 Immissionsprofile

Erwartungsgemäß sind die gemessenen VCH-Immissionskonzentrationen (außer beim Tetrachlormethan) relativ starken örtlichen und zeitlichen Schwankungen unterworfen.

Die histogrammische Darstellung der über ein Jahr untersuchten VCH-Konzentrationen in Abhängigkeit der Probenorte ergibt verbindungsspezifische Immissionsprofile (Abb. 4.1.3-1 bis -6).

* Aus EDV-technischen Gründen wurden hierfür in den halblogarithmischen Verteilungsdiagrammen sehr kleine aber von Null verschiedene Werte unterhalb der Nachweisgrenzen angesetzt. Daraus resultieren die jeweils relativ hoch besetzten Klassen am linken Rand dieser Verteilungen (s. Abb. 4.1.2-6 und -9)



Abb.4.1.3-1: Immissionsprofil für Trichlormethan (N=115)
 (10 Pkt. in Bremen; vergl. Tab. 4.1.3-7)



Abb. 4.1.3-2: Immissionsprofil für Tetrachlormethan ($N=115$)
(10 Pkt. in Bremen; vergl. Tab. 4.1.3-7)



Abb. 4.1.3-3: Immissionsprofil für 1,1,1-Trichlorethan (N=115)
(10 Pkt. in Bremen; vergl. Tab. 4.1.3-7)



Abb. 4.1.3-4: Immissionsprofil für Trichlorethen (N=115)
(10 Pkt. in Bremen; vergl. Tab. 4.1.3-7)

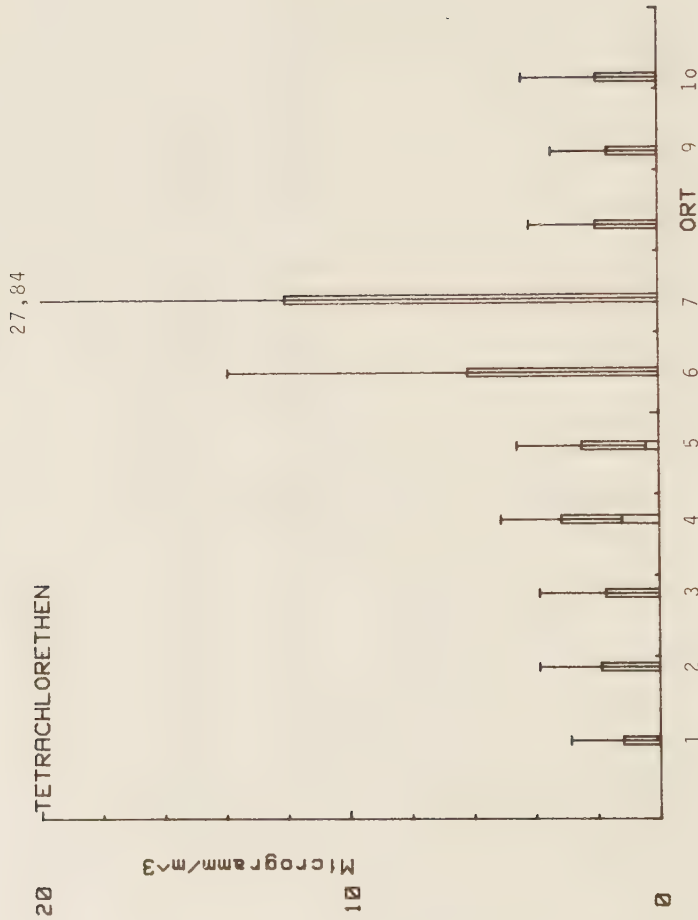


Abb. 4.1.3-5: Immissionsprofil für Tetrachlorethen (N=115)
(10 Pkt. in Bremen; vergl. Tab. 4.1.3-7)

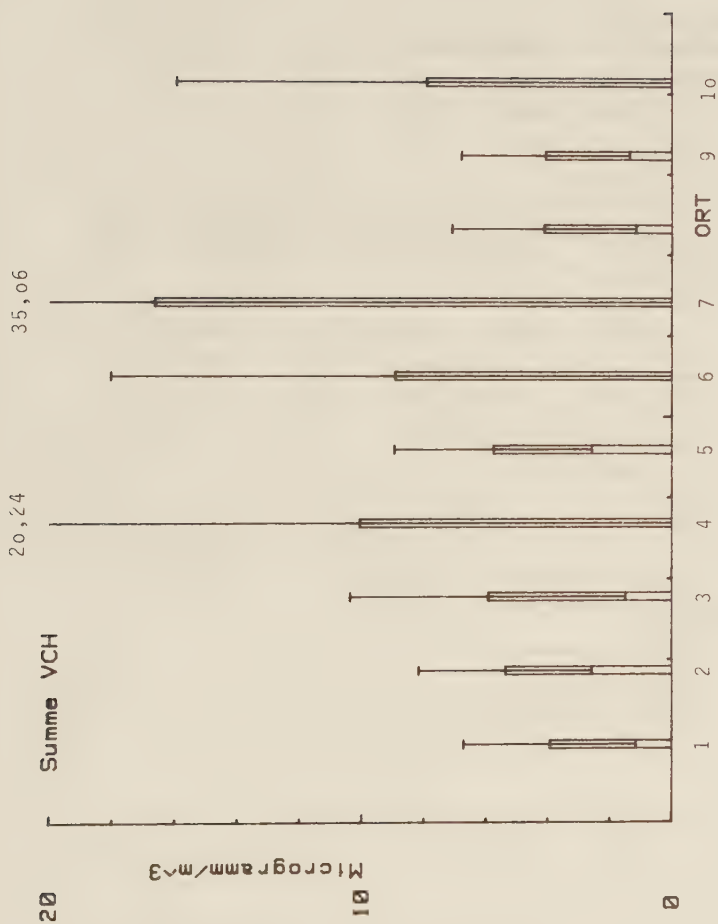


Abb. 4.1.3-6: Immissionsprofil für Summe VCH (N=115)
(10 Pkt. in Bremen; vergl. Tab. 4.1.3-7)

Aus dem VCH-Summenhistogramm (Abb.4.1.3-6) geht hervor, daß die Belastung am Meßpunkt 7 ("Industriestraße") mit einem Jahresmittelwert von $16.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ am höchsten war.

Die Meßpunkte 4 ("Hansator"), 6 ("Leibnizplatz") und 10 ("Sammelweisstraße") wiesen eine mittlere Belastung auf, während die der übrigen sechs Meßpunkte unterhalb des durchschnittlichen Bremer Jahresmittelwertes von $7,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lagen.[†]

Den Abbildungen 4.1.3-1 bis -5 sind die unterschiedlichen Beiträge der Einzelkomponenten zum VCH-Summenwert eines jeden Probeortes zu entnehmen. Die Standardabweichungen sind eingezeichnet.

Es wird deutlich, daß die VCH-Belastung am Meßpunkt 7 im wesentlichen vom Tetrachlorethen herrührt, während am Meßpunkt 4 das 1,1,1-Trichlorethan den größten Beitrag liefert. Am Meßpunkt 10 dagegen sind überdurchschnittlich hohe Trichlormethan- und Trichlorethen-Anteile zu verzeichnen. Im einzelnen sind die aus jeweils 12 Messungen gewonnenen Mittelwerte in Tab. 4.1.3-7 aufgeführt. Ergänzend sind die Werte des Testlaufs im Sommerhalbjahr 1979 an fünf weiteren Punkten aufgeführt. Die Lage der Punkte ist Abb. 3.2.1-1 zu entnehmen.

[†] Die Meßwerte an den Punkten 11 bis 15 vom Sommer 1979 gehören einer anderen Grundgesamtheit an und sind daher in Abb. 4.1.3-1 bis -6 nicht mit aufgeführt.

Meßpunkt	CHCl_3	CCl_4	CH_3CCl_3	C_2HCl_3	C_2Cl_4	Summe VCH
	(µg/m ³)					
1 TÜV	0,09	0,41	1,67	0,56	1,19	3,92
2 Kap Horn Str.	0,08	0,39	2,34	0,69	1,89	5,39
3 Rolandmühle	0,16	0,45	2,54	1,06	1,74	5,95
4 Hansator	0,21	0,49	5,09	1,15	3,15	10,09
5 Wenkenstr.	0,16	0,40	2,18	0,39	2,49	5,62
6 Leibnizplatz	0,11	0,40	1,94	0,35	6,17	8,97
7 Industriestr.	0,16	0,37	3,54	0,52	12,07	16,66
8 Sielwall	0,09	0,42	1,27	0,35	2,00	4,13
9 Vahrer Str.	0,24	0,38	1,39	0,44	1,64	4,09
10 Semmelweisstr.	1,46	0,40	1,55	2,56	1,97	7,94
1 - 10 Mittel- werte (N = 115)	0,28	0,41	2,35	0,81	3,43	7,28
11 Elbingerstr.	0,3	0,5	4,6	1,1	1,8	8,3
12 Humboldtstr.	0,3	0,4	1,0	0,6	1,5	3,8
13 Wolfskühlenweg	0,4	0,4	1,0	0,5	1,0	3,3
14 Universität	0,5	0,5	1,0	0,4	1,0	3,4
15 Sebaldsbrücker Heerstr.	0,5	0,4	10,0	2,4	3,2	16,5
1 - 15 Mittel- werte (N = 185)	0,32	0,42	2,74	0,87	2,85	7,21

Tab. 4.1.3-7: Mittelwerte der Immissionskonzentrationen fünf verschiedener VCH an 15 Punkten im Bremer Stadtgebiet (Punkt 1 - 10: 1981/82; Punkt 11 - 15: 1979)

4.1.4 Einfluß meteorologischer Parameter und der Verkehrsdichte

Während der Probenahme wurden Parameter wie Windrichtung und -stärke sowie Temperatur erhoben. Zusätzlich wurden Wetterdaten vom Wetteramt Bremen bezogen. Sie enthielten die Tagesmittelwerte von Windstärke, Luftdruck, Lufttemperatur und relativer Feuchte; ferner Niederschlagsdaten und Winddaten für 7.25 Uhr und 14.25 Uhr MEZ des jeweiligen

Tages (s. Anhang).

Während der halbjährigen Voruntersuchung im Jahre 1979 wurde ferner die KfZ-Dichte zum Zeitpunkt der Probenahme ermittelt, die jedoch keinen erkennbaren Einfluß auf die Meßwerte hatte (vgl. 4.1.4.5). Dieser Parameter wurde daher bei der Hauptuntersuchung im Jahre 1981/82 nicht mehr erhoben.

4.1.4.1 Windrichtung

Augenscheinlich den stärksten Einfluß auf die Variation der Immissionswerte an einem bestimmten Meßpunkt hat die Windrichtung. Dies erscheint plausibel, denn eine Probenahme in Lee einer Emissionsquelle sollte einen höheren Meßwert ergeben als eine in Luv des gleichen Emittenten.

So waren z.B. am Meßpunkt 15 ("Sebaldsbrücker Heerstraße") bei südwestlichen Winden die Gehalte von 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen deutlich erhöht (Summe VCH bis zu $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Bei dieser Windrichtung war sensorisch ein relativ starker Lackgeruch - vermutlich aus der Lackiererei eines nahegelegenen Automobilwerks in südwestlicher Richtung vom Meßpunkt - wahrnehmbar. Bei Wind aus der entgegengesetzten Richtung gingen die Werte auf die ortsübliche Grundbelastung (Summe VCH ca. $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) zurück.

Ähnlich verhielt es sich an anderen Meßpunkten.

Auf die Möglichkeit der Verwendung solcher Winddaten zur Emittentenermittlung wird unter 4.3 eingegangen.

4.1.4.2 Windgeschwindigkeit

Durch den starken Einfluß der Windrichtung auf die Immissionssituation an einem bestimmten Ort läßt sich ein zusätzlicher Einfluß anderer Parameter bei dem Umfang des vorliegenden Meßwertkollektivs nur unter großen Unsicherheiten feststellen.

Die Darstellung der VCH-Summen über alle Meßpunkte im Verlauf des Jahres läßt eine deutliche Erhöhung der Werte im Herbst und Winter erkennen (Abb. 4.1.4.2-1). Dies könnte mit dem verstärkten Auftreten austauschärmerer Wetterlagen während der kalten Jahreszeit zusammenhängen.

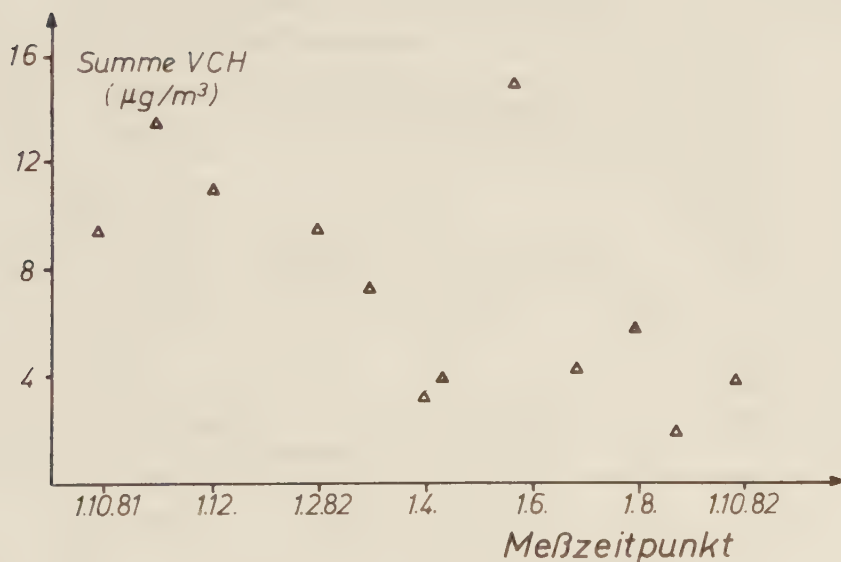


Abb. 4.1.4.2-1: Jahresgang der Summe VCH summiert über 10 Meßpunkte.

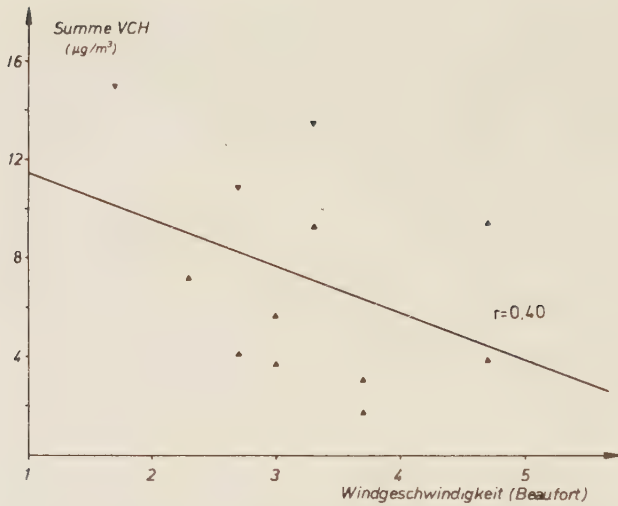


Abb. 4.1.4.2-2: Auftragung der VCH-Summen-Immission gegen die Windgeschwindigkeit (12 Meßtage)

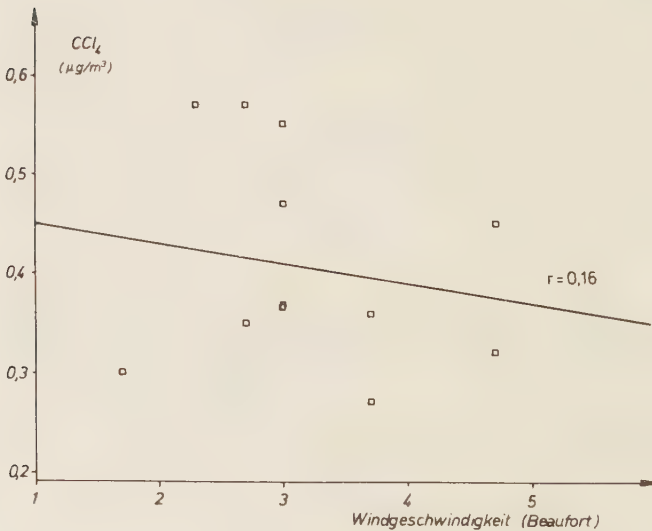


Abb. 4.1.4.2-3: Auftragung der Tetrachlormethan-Immission gegen die Windgeschwindigkeit (12 Meßtage)

Auch der höchste Wert des Jahres, der am 18.5. 1982 gemessen wurde, könnte dieser Hypothese entsprechen, wenn man berücksichtigt, daß gerade an diesem Tag die Windbewegung mit durchschnittlich 1,7 Beaufort geringer ausfiel als an allen anderen Meßtagen (s. Anhang).

Es erscheint physikalisch möglich und wurde von Untersuchern in Japan nachgewiesen, daß sich bei geringen Windgeschwindigkeiten die spezifisch schweren VCH in Bodennähe anreichern (88).

Auf der Basis der vorliegenden Daten konnte diese Hypothese allerdings grundsätzlich weder für die VCH-Summenwerte noch für die emissionsunbeeinflussten Werte von Tetrachlormethan nachgewiesen werden, was insbesondere durch den sehr geringen Korrelationskoeffizienten für Tetrachlormethan zum Ausdruck kommt (Abb. 4.1.4.2-2 und -3; vgl. (71)).

4.1.4.3 Lufttemperatur und Wochentag

Als zweiter immanenter Parameter des VCH-Jahresgangs kommt neben der Windgeschwindigkeit die Lufttemperatur in Betracht.

Insbesondere die Immissionen der kurzlebigeren VCH-Spezies (Trichlorethen und Tetrachlorethen) könnten durch eine zunehmende Reaktivität mit steigenden Temperaturen meßbar reduziert werden (89).

Da die Auftragung der VCH-Summenwerte jedoch keinerlei T-Abhängigkeit erkennen ließ (Ab. 4.1.4.3-1), wurden für jede der fünf Einzelverbindungen die Immissionswerte gegen die zum Zeitpunkt der Probenahme herrschenden Temperaturen aufgetragen (Abb. 4.1.4.3-2 bis -6).

Nur für Tetrachlormethan ließ sich eine signifikante ($p < 0,05$) Korrelation zwischen Immissionskonzentration und Temperatur nachweisen, die mit $r = -0,334$ jedoch relativ schwach war.

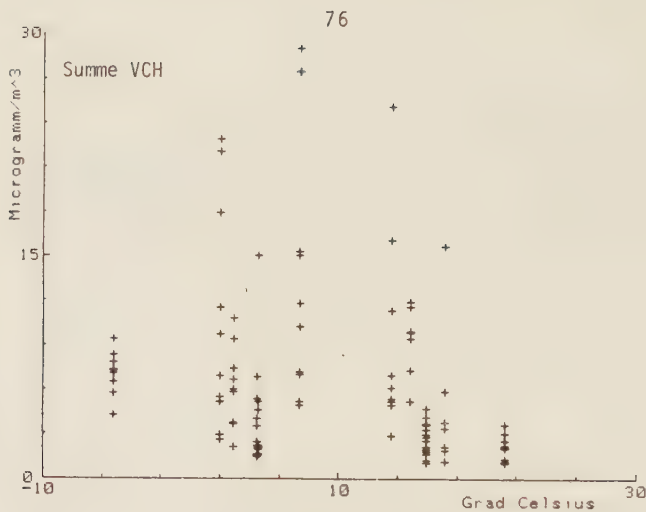


Abb. 4.1.4.3-1: Auftragung der VCH-Summen-Immission gegen die Lufttemperatur (N=115)

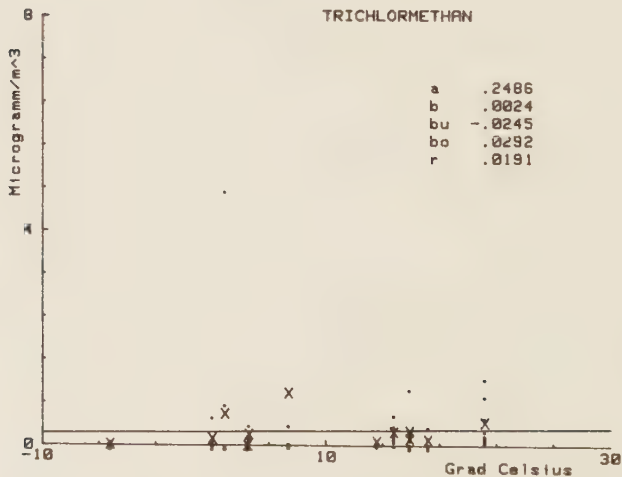


Abb. 4.1.4.3-2: Auftragung der Trichlormethan-Immission gegen die Lufttemperatur (N=115)
 "." Einzelwert; "x" Mittelwert für best. Temperatur
 a Ordinatenabschnitt; b Steigung; bu,bo 95% VB für b
 r Korrelationskoeffizient

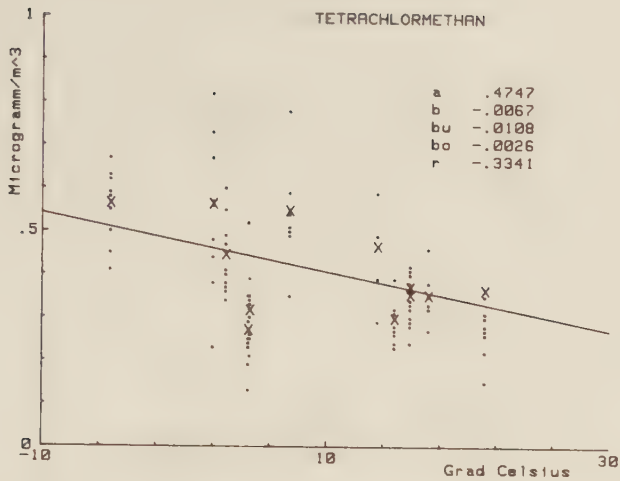


Abb. 4.1.4.3-3: Auftragung der Tetrachlormethan-Immission gegen die Lufttemperatur (N=115)
 ". Einzelwert "x" Mittelwert für T_i

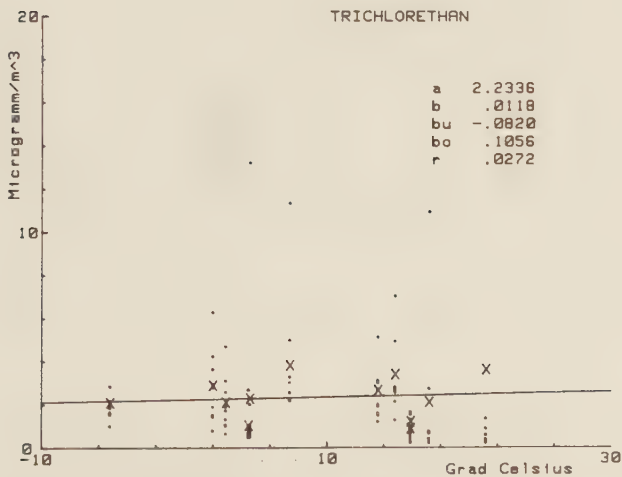


Abb. 4.1.4.3-4: Auftragung der 1,1,1-Trichlorethan-Immission gegen die Lufttemperatur
 ". Einzelwert "x" Mittelwert für T_i

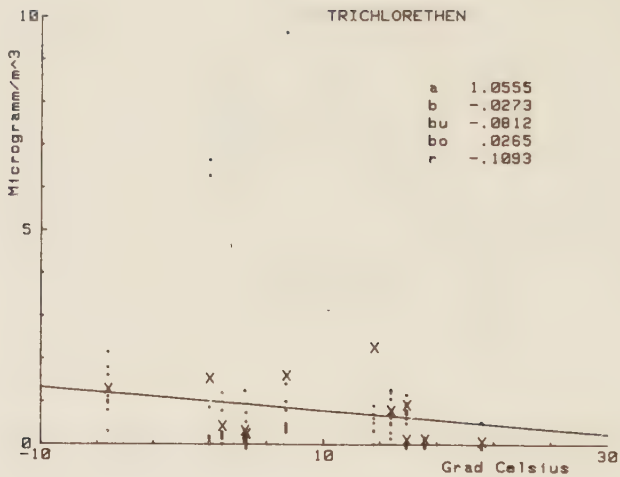


Abb. 4.1.4.3-5: Auftragung der Trichlorethen-Immission gegen die Lufttemperatur
 "." Einzelwert "x" Mittelwert für T_j

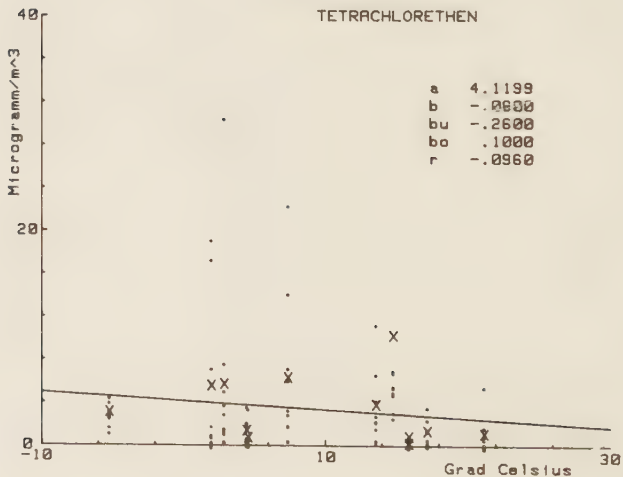


Abb. 4.1.4.3-6: Auftragung der Tetrachlorethen-Immission gegen die Lufttemperatur
 "." Einzelwert "x" Mittelwert für T_j

Der beobachtete Jahresgang der VCH-Summenwerte kann somit weder als Einfluß der Windgeschwindigkeit noch als Einfluß der Lufttemperatur hinreichend interpretiert werden. Vielmehr dürfte es sich hierbei um unregelmäßige Schwankungen aufgrund spezieller Emissionen handeln.

In diesem Zusammenhang entspricht die Tatsache, daß die niedrigsten VCH-Summenwerte - gemittelt über alle Meßpunkte - an einem Sonntag (22.8.'82) bzw. Samstag (25.9.'82) gemessen wurden, durchaus der Erwartung (Abb. 4.1.4.3-7).

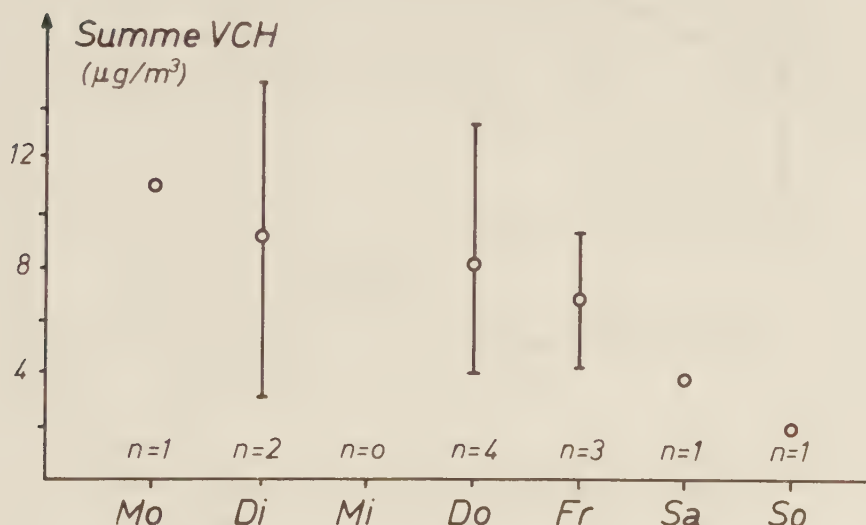


Abb. 4.1.4.3-7: Mittelwerte und Spannweiten der VCH-Summen an verschiedenen Wochentagen.

4.1.4.4 Niederschlag

Ein Zusammenhang zwischen VCH-Immission und Niederschlag (Niederschlagssumme vom Vortag 7.00 Uhr bis zum Meßtag 14.25 Uhr; Anhang) ist ebenfalls den vorliegenden Daten nicht zu entnehmen (Abb. 4.1.4.4-1).

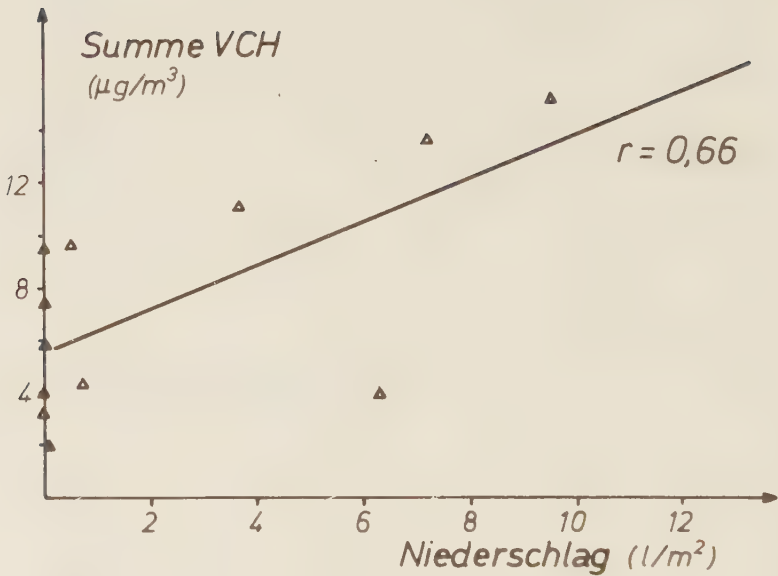


Abb. 4.1.4.4-1: VCH-Summe über 10 Punkte im Bremer Stadtgebiet in Abhängigkeit des Niederschlags (Summe Niederschlag von 7.00 Uhr Vortag bis 14.25 Uhr Meßtag).

Der vergleichsweise hohe Korrelationskoeffizient von $r = 0,66$ darf nicht überinterpretiert werden, zumal der überwiegende Teil der Messungen bei Niederschlägen unterhalb von 1 l/m^2 durchgeführt wurde. Zudem wäre durch Auswaschung eher eine negative Korrelation zu erwarten.

4.1.4.5 Verkehrsdichte

Ein eventueller Einfluß der Verkehrsdichte auf den VCH-Gehalt* der Luft soll am Beispiel des Meßpunktes 12 ("Humboldtstraße") geprüft werden. Dieser Punkt wurde ausgewählt, da einerseits die Verkehrsdichte hier starken Schwankungen unterworfen war, andererseits keine auffälligen Störeinflüsse durch nahegelegene Emittenten zu verzeichnen waren.

In Abb. 4.1.4.5-1 wurden die Immissionswerte aufgetragen gegen die Kfz-Frequenz auf der Straße während der Probenahme. Obwohl zum Teil längere Kfz-Schlangen vor einer Verkehrsampel zu einer sensorisch wahrnehmbaren Verschlechterung der Luftqualität führten, ist eine Korrelation mit der VCH-Summe kaum erkennbar (Abb. 4.1.4.5-1).

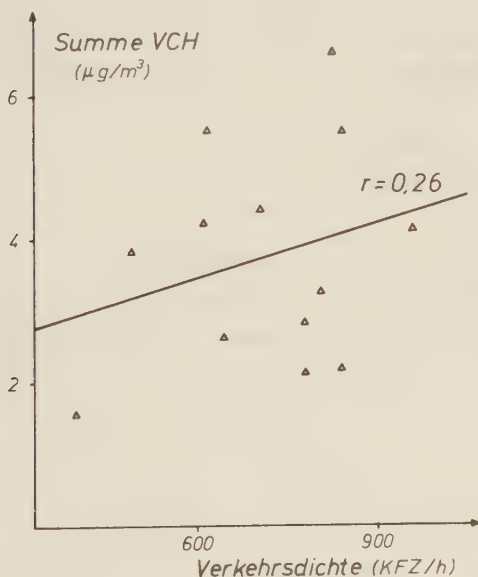


Abb. 4.1.4.5-1: Summe VCH in Abhängigkeit der Verkehrsdichte am Meßpunkt 12 ("Humboldtstraße") im Sommerhalbjahr 1979.

* VCH incl. 1,2-Dibromethan; vgl. 4.4.5.

4.1.5 Zusammenhang zwischen Gesamtkohlenwasserstoff- und Gesamtchlorkohlenwasserstoff-Immission in Bremen

In Untersuchungen des TÜV Norddeutschland aus den Jahren 1979 bis 1981 wurde u.a. die Gesamtkohlenwasserstoff-Immission (Summe KW; ohne Methan) gemäß VDI-Richtlinie 3483 mit GC/FID in Bremen gemessen. Als Meßpunkte wurden die Kreuzungspunkte des Gauß-Krüger-Gitters im Abstand von $1 \cdot 1$ km gewählt (90).

Um einen eventuellen Zusammenhang zwischen Gesamtkohlenwasserstoffen und flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen zu überprüfen, mußten durch geeignete Mittelwertbildung die Werte der KW- und VCH-Messungen kompatibel gemacht werden. Dazu wurden die KW-Werte des nächsten und übernächsten Gauß-Krüger-Punktes (in Ausnahmefällen bis zu 4 Punkte) gemittelt und gegen die Jahresmittelwerte der VCH aufgetragen (Abb. 4.1.5-1).

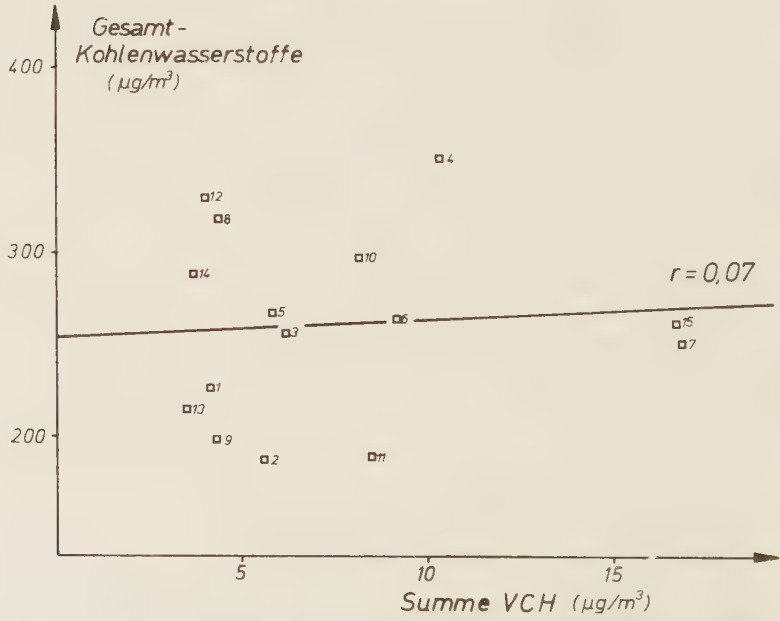


Abb. 4.1.5-1: Auftragung der Gesamt-Kohlenwasserstoff-Immission(nach (90)) gegen die VCH-Summen-Immission(Ziffern = Meßpunkte nach Abb. 3.2.1-1)

Ein signifikanter Zusammenhang zwischen beiden Substanzklassen läßt sich hier nicht erkennen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen andere Autoren für Frankfurt (61).

Das Verhältnis von VCH zu KW wurde aus den vorliegenden Daten (s. Anhang) zu etwa 1 : 35 entsprechend 2,9% errechnet.

4.2 Immissionsmessungen in anderen Städten

Stichprobenartig wurden in 14 Städten der Bundesrepublik in der Zeit von April 1980 bis Juli 1981 auf mehreren Meßfahrten Luftproben genommen (Tab. 4.2-1). Die ermittelten VCH-Immissionswerte weisen hinsichtlich der Einzelkomponenten ein ähnliches Verteilungsmuster auf wie in Bremen. Die Hauptkomponenten sind Tetrachlorethen und 1,1,1-Trichlorethan. Trichlorethen, Trichlormethan und Tetrachlormethan machen zusammen etwa ein Viertel der Summe dieser fünf VCH aus, die mit $8,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ leicht über dem Bremer Wert liegt. Mittelt man nicht über 42 Einzelmessungen, sondern über die Mittelwerte der 14 Städte, liegt der VCH-Summenwert niedriger.

Die in Tab. 4.2-1 aufgeführten Werte geben einen groben Überblick über die bundesrepublikanische Immissionslage und sollten nicht überinterpretiert werden.

Die Immissionssituation einer Stadt ist im allgemeinen als relativ inhomogen anzusehen und die Aussagekraft einer Einzelmessung daher beschränkt.

Am Beispiel Hamburgs, wo an sieben Punkten vergleichsweise oft gemessen wurde, wird beispielsweise der verzerrende Einfluß eines einmaligen hohen Wertes (im Falle des Tetrachlorethen am Meßpunkt "Barmbeck") deutlich.

Ort	Datum	N	CHCl ₃	CCl ₄	CH ₃ CCl ₃	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄	Summe
Bremerhaven	4.80	11	0,1	0,5	3,5	1,0	1,7	6,8
Hamburg	8.81	7	0,1	0,5	2,1	0,8	10,5 ¹	14,0
Oldenburg	6.81	4	0,1	0,6	0,9	0,3	0,4 ²	2,3
Delmenhorst	6.81	2	0,1	0,5	0,7	0,3	1,0	2,6
Braunschweig	6.81	5	0,2	1,5	2,4	2,0 ³	1,7	7,8
Bonn	5/6.81	3	0,1	0,5	0,7	0,5	10,1	11,9
Wiesbaden	7.81	1	0,1	0,4	- ⁴	0,1	7,7	(8,3)
Mannheim	5.81	1	1,5	0,2	0,7	0,7	6,1	9,2
Ludwigshafen	5.81	1	0,3	0,2	1,0	1,2	0,1	2,8
Koblenz	5.81	1	0,9	0,3	2,5	3,1	1,3	8,1
Karlsruhe	5.81	1	1,4	0,4	2,6	5,9	5,4	15,7
Freiburg	5.81	1	0,7	0,5	1,4	1,4	1,9	5,9
Stuttgart	1.81	2	0,5	0,4	0,5	0,2	0,5	2,1
Frankfurt	1.81	2	0,5	0,2	2,0	1,8	4,5	9,0
Mittelwert aller Einzel- messungen	4.80 bis 7.81	42 ⁵	0,3	0,6	2,1	1,1	4,0	8,1
Mittelwert d. 14 Städte		14 ⁵	0,5	0,5	1,6	1,4	3,8	7,7

(µg/m³)

Tab. 4.2-1: VCH-Immissionskonzentrationen in 14 weiteren Städten der Bundesrepublik Deutschland (Aufgrund eines geringeren Probenvolumens ist die Genauigkeit auf eine Stelle nach dem Komma reduziert.).

- 1 Am Meßpunkt Barmbeck wurde ein relativ hoher Tetrachlorethen-Wert von 38 µg/m³ gemessen.
- 2 Einzelner extrem hoher Tetrachlorethen-Wert von über 500 µg/m³ in der Nähe einer Chemischreinigung; Wert nicht für Mittelwertbildung herangezogen.
- 3 Am Meßpunkt "Universität" wurde ein relativ hoher Trichlorethen-Wert von 7,0 µg/m³ gemessen.
- 4 wegen Kontamination nicht ausgewertet
- 5 Da die Anzahl der Stichproben in den einzelnen Städten sehr unterschiedlich war, wurden zwei Mittelwerte gebildet:
 - N = 42: Jede Einzelmessung geht mit gleichem Gewicht ein, wodurch die - allerdings auch genauer untersuchten - Städte Bremerhaven, Hamburg, Braunschweig und Oldenburg stärker gewichtet werden.
 - N = 14: Alle Städte werden unabhängig vom Stichprobenumfang gleich stark gewichtet.

Die Durchschnittswerte der von Bauer und Selenka (70) im Herbst 1980 aus allen Teilen der Bundesrepublik genommenen Proben lassen Abweichungen gegenüber den eigenen Werten erkennen, die mit dem geringen Umfang beider Stichproben zu erklären sind ($N = 92$ bzw. $N = 42$). In Tab. 4.2-2 sind die Mittelwerte beider Untersuchungen gegenübergestellt.

CHCl_3	CCl_4	CH_3CCl_3	C_2HCl_3	C_2Cl_4	Summe	N	Referenz
0,3	0,6	2,1	1,1	4,0	8,1	42	eigene Werte
0,68	0,64	2,2	2,8	6,6	12,92	92	Bauer/Selenka (70)

Tab. 4.2-2: Flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (VCH) in der Luft der Bundesrepublik Deutschland - Vergleich zweier Untersuchungen

4.3 Ermittlung von Emittenten aus den Immissionsdaten

4.3.1 Allgemeines

Anhand der gewonnenen Immissionsdaten über VCH wird nun versucht, Rückschlüsse auf Emittenten zu ziehen. Es sei in diesem Zusammenhang vermerkt, daß ein Immissionswert nichts anderes darstellt als ein durch den Prozeß der Transmission veränderter Emissionswert (Abb. 4.3.1-1).

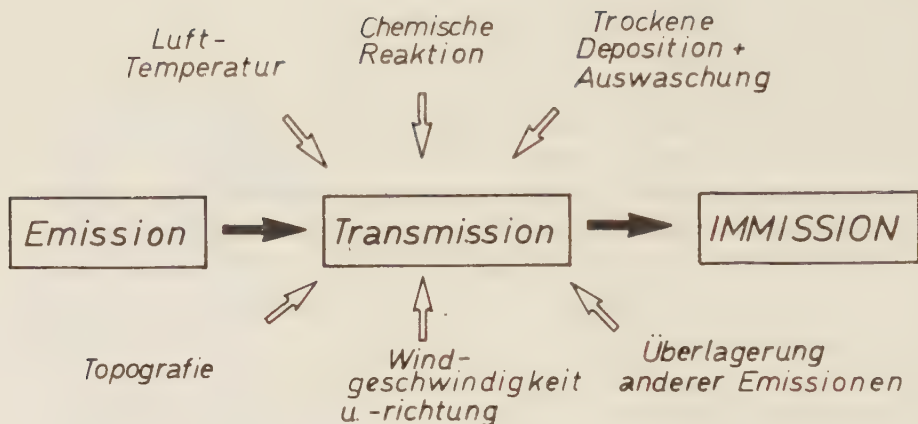


Abb. 4.3.1-1: Emission - Transmission - Immission

Mit der Kenntnis der wichtigsten, die Transmission beeinflussenden Parameter bzw. der stoffspezifischen Emissionsparameter (wie stofflicher Zusammensetzung, Menge usw.) sollte es in einigen Fällen möglich sein, Emissionsquellen zu ermitteln (91). Der entscheidende Transmissionsparameter bezüglich der VCH ist die Windrichtung (vgl. 4.1.4.1). Bei der stark strukturierten Topographie einer Stadtbebauung und den häufig in geringen Höhen angesiedelten Emissionsquellen ist allerdings mit relativ starken Verwirbelungen im Laufe der Transmission zu rechnen. Kleinere, über ganze Stadtteile entfernt gelegene schwache Emissionsquellen werden sich daher im allgemeinen kaum mehr auffinden lassen.

Mit zunehmender Quellstärke und Nähe des Emittenten zum Meßpunkt wird die Emittentenermittlung mittels Immissionsmessungen erheblich erleichtert.

Die in Bodennähe vor Ort ermittelten Daten über Windrichtung und -geschwindigkeit wurden zusätzlich mit den amtlichen Daten des Wetteramtes Bremen verglichen. Bei größeren Differenzen wurde auf diese Daten zurückgegriffen (s. Anhang).

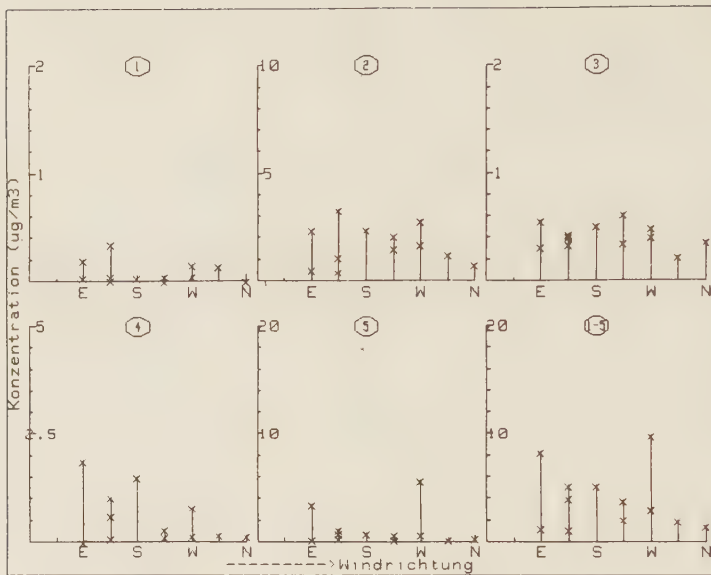
4.3.2 Emittentenermittlung

Die gemessenen Immissionswerte wurden - für jeden Meßpunkt - gegen die (zum Zeitpunkt der Probenahme herrschende) Windrichtung aufgetragen (Abb. 4.3.2-1 bis -10). In einigen Fällen sind Konzentrationsspitzen für einzelne VCH bei bestimmten Windrichtungen erkennbar. Auffallend sind erhebliche Konzentrationsschwankungen an einem gegebenen Ort für eine spezifische Windrichtung. Dies dürfte auf die wechselnde Quellstärke diskontinuierlicher Emittenten zurückzuführen sein.

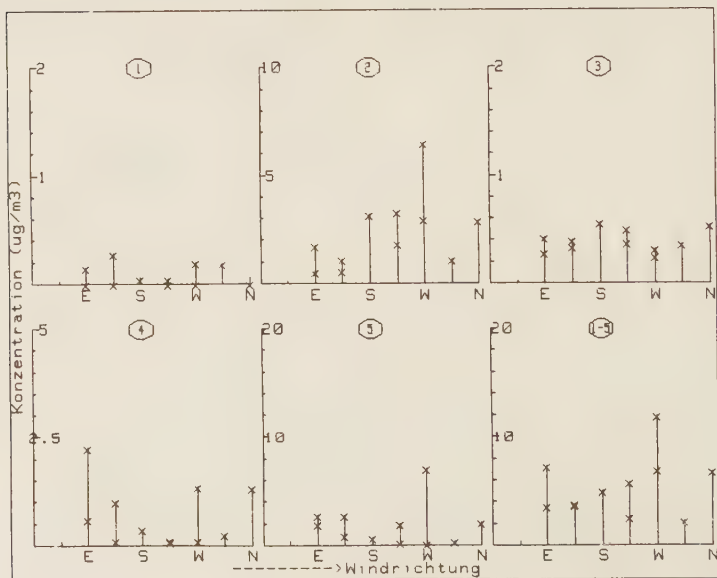
Die Darstellungen in den Abbildungen 4.3.2-1 bis -10 sind in ihrer Aussage etwas verzerrend, da nicht alle Windrichtungen mit der gleichen Häufigkeit auftraten. Die Wahrscheinlichkeit, bei einer bestimmten Windrichtung höhere Werte vorzufinden, steigt aber mit der Häufigkeit des Auftretens dieser Windrichtung. Eine Normierung würde hier sinnvoll erscheinen, wurde aber wegen des relativ geringen Meßwertumfangs (einige Windrichtungsklassen sind nur einfach, andere gar nicht besetzt!) nicht durchgeführt.

Die Entscheidung darüber, ob es sich bei erhöhten Werten nun um einen direkten, auf einen bestimmten Emittenten reduzierbaren Einfluß handelt, erfordert die Festlegung eines Schwellenwertes, oberhalb dessen ein signifikanter Einfluß vorliegt.

Da es sich bei den vorliegenden Meßwertkollektiven offensichtlich um nicht normalverteilte, asymmetrische Stichproben handelt (vgl. Abb. 4.1.2-1 bis -5), kann die Wahl eines Schwellenwertkriteriums nur mit einer gewissen Willkür erfolgen. Für Normalverteilungen könnte beispielsweise das Überschreiten des 99%-Quantils bei einseitiger Fragestellung entsprechend $\bar{x} + 2,326 s$ ein solches Kriterium sein. Näherungsweise wird auch hier dieser Schwellenwert verwendet.



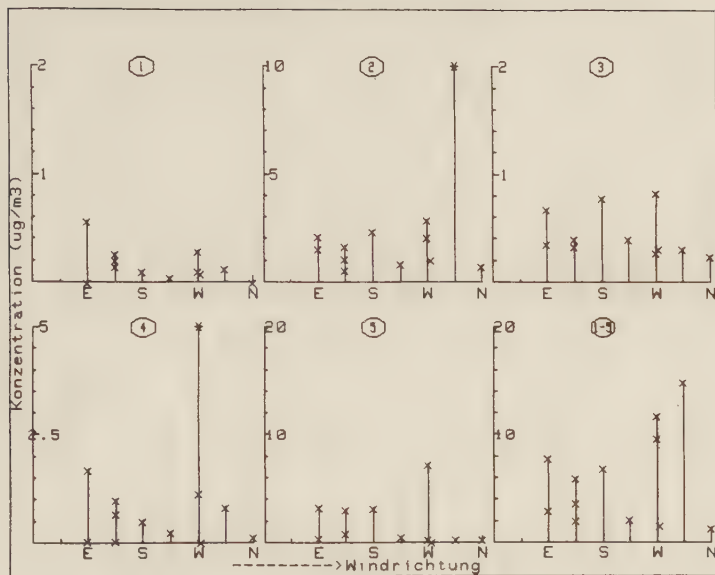
1/TÜV



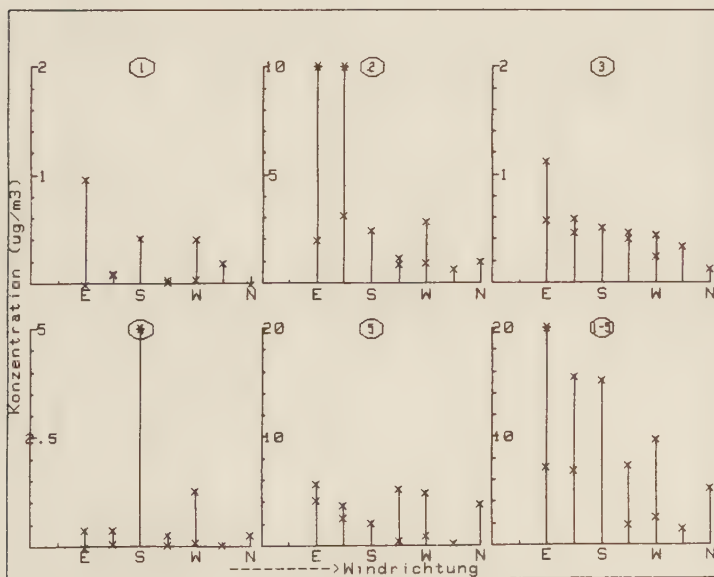
2/KAP HOORN

1) Trichlormethan 2) 1,1,1-Trichlorethan 3) Trichlorethin 4) Trichlormethan 5) Tetrachlorethin

Abb.4.3.2-1 u.-2: Immissionskonzentrationen für fünf VCH und Summe VCH an den Meßpunkten 1 u.2 (vgl. Abb.3.2.1-1) aufgetragen gegen die Windrichtung



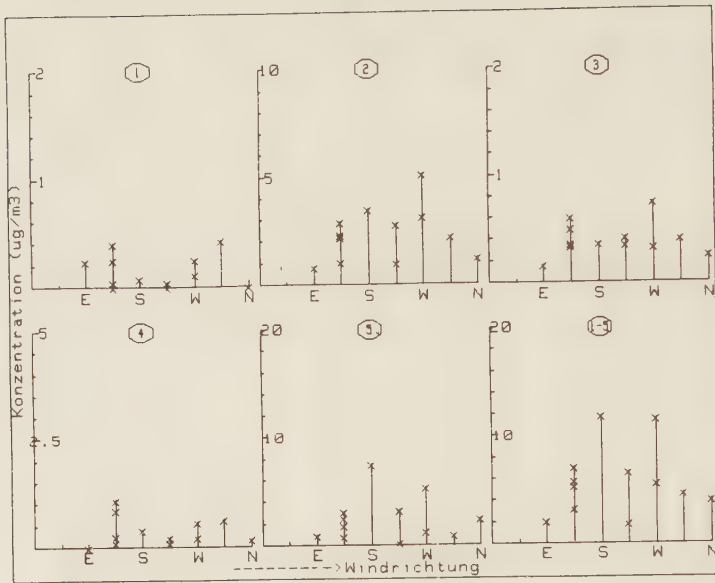
3/ROLAND MUEHLE



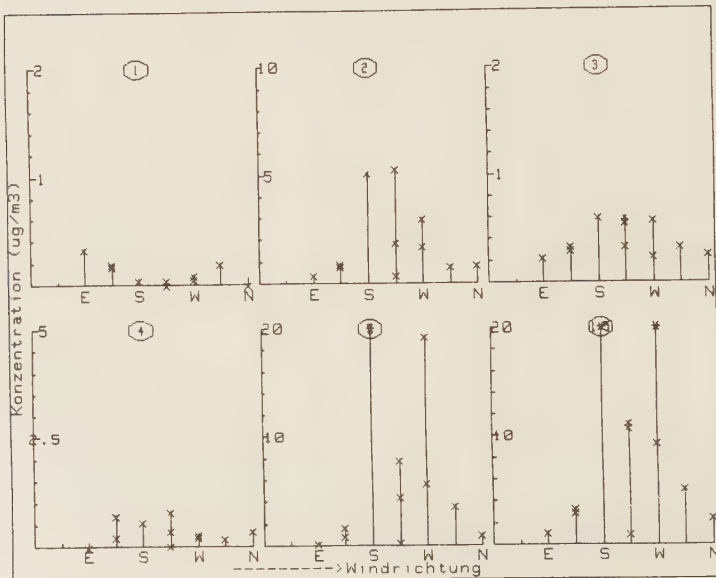
4/HANSATOR

1) Trichlormethan 2) 1,1,1-Trichlorethan 3) Tetrachlormethan 4) Trichlorethan 5) Tetrachlorethan

Abb.4.3.2-3 u.-4: Immissionskonzentrationen für fünf VCH und Summe VCH an den Meßpunkten 3 u.4 (vgl. Abb. 3.2.1-1) aufgetragen gegen die Windrichtung



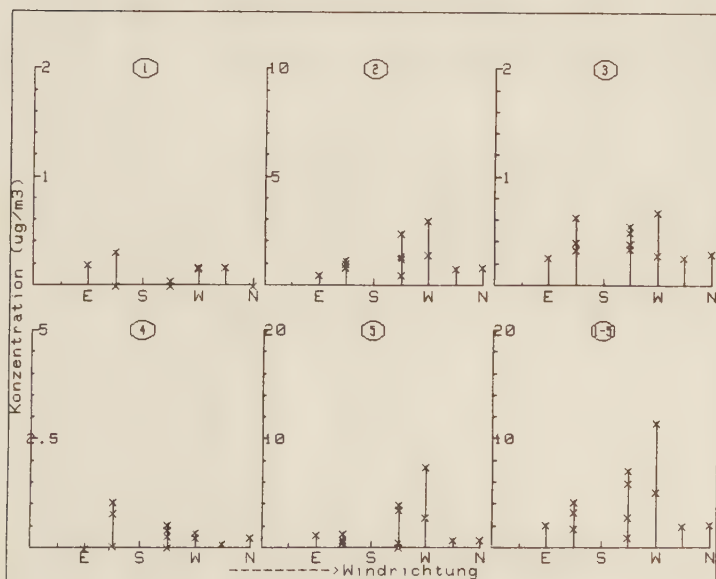
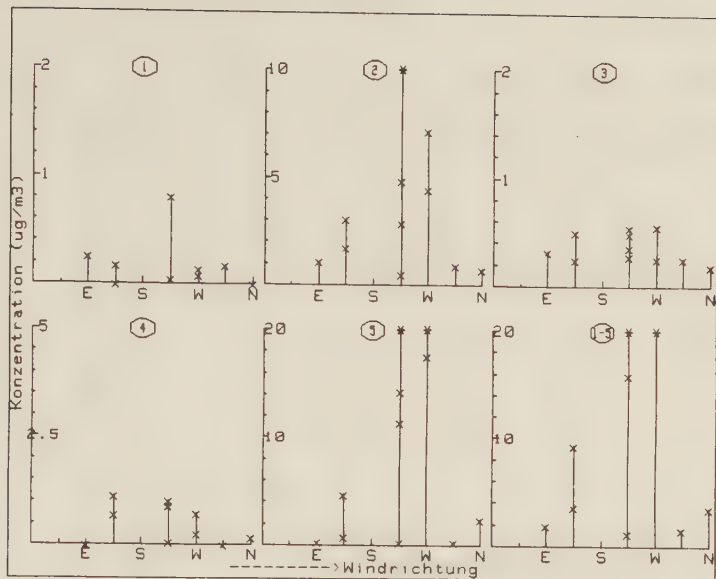
5 WENKENSTRASSE



6 LEIBNIZPLATZ

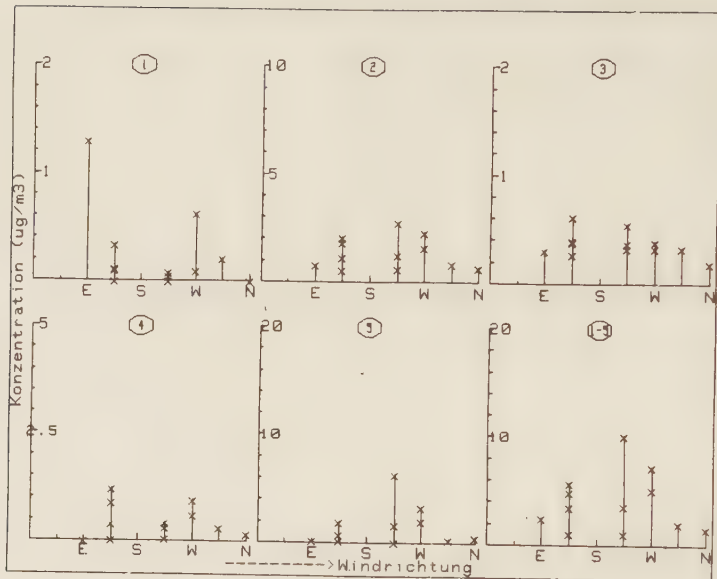
1) Trichlorethen 2) Tetrachlorethen 3) 1,1,1-Trichlorethen 4) Trichlormethan 5) Tetrachlormethan 6) Summe VCH

Abb. 4.3.2-5 u.-6: Immissionskonzentrationen für fünf VCH und Summe VCH an den Meßpunkten 5 u. 6 (vgl. Abb. 3.2.1-1) aufgetragen gegen die Windrichtung



1) Trichlormethan 2) 1,1,1-Trichlorethan 3) Tetrachlormethan 4) Trichlorethan 5) Tetrachlorethen

Abb.4.3.2-7 u.-8: Immissionskonzentrationen für fünf VCH und Summe VCH an den Meßpunkten 7 u. 8 (vgl. Abb. 3.2.1-1) aufgetragen gegen die Windrichtung



1) Trichlormethan 2) 1,1,1-Trichlorethen 3) Tetrachlormethan 4) Trichlorethen 5) Tetrachlorethen

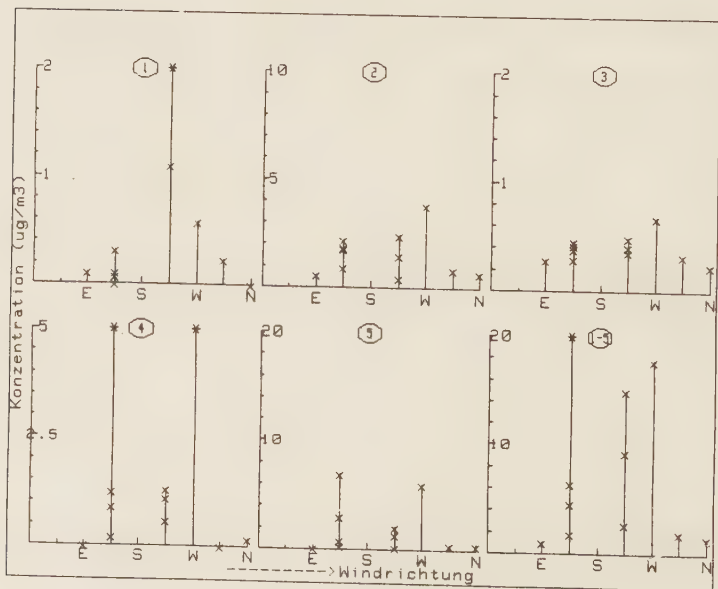


Abb. 4.3.2-9 u. 10: Immissionskonzentrationen für fünf VCH und Summe VCH an den Meßpunkten 9 u. 10 (vgl. Abb. 3.2.1-1) aufgetragen gegen die Windrichtung

In Tab. 4.3.2-11 sind zum Vergleich noch einmal Spannweiten, Mittelwerte und Standardabweichungen sowie die errechneten Schwellenwerte für jede der 5 Einzelverbindungen aufgeführt.

VCH	Spannweiten	$\bar{x}$	s	Schwellenwert*
CHCl_3	n.n. - 8,84	0,28	0,94	2,46
CCl_4	0,14 - 1,13	0,41	0,14	0,74
CH_3CCl_3	0,40 - 29,30	2,35	3,28	9,98
C_2HCl_3	n.n. - 15,90	0,81	1,89	5,21
C_2Cl_4	0,05 - 49,72	3,43	6,32	18,07

Tab. 4.3.2-11: Spannweiten, Mittelwerte, Standardabweichungen und Schwellenwerte (bezüglich der Emittentenermittlung) für 5 VCH im Bremer Stadtgebiet; Werte in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ * $\bar{x} + 2,326 s$

Anhand der Konzentrationshäufigkeitsverteilungen (s. Abb. 4.1.2-1 bis -5) ist erkennbar, daß die Wahl eines solchen Schwellenwertes physikalisch sinnvoll erscheint.

Mit Hilfe der dargestellten Methode konnten an fünf Meßpunkten direkte Emittenteneinflüsse bei bestimmten Windrichtungen nachgewiesen werden (Tab. 4.3.2-12).

Nr.	Meßpunkt	Emission aus Richtung	Schwellenwertüberschreitung bei				
			CHCl_3	CCl_4	CH_3CCl_3	C_2HCl_3	C_2Cl_4
3	Roland Mühle	NW; W		x	x	x	
4	Hansator	ESE; E, S		x	x	x	
6	Leibnizplatz	S, W			*)		x
7	Industriestr.	WSW			x		x
10	Semmelweisstr.	SW; SE, W	x			x	

Tab. 4.3.2-12: Meßpunkte erhöhter Immissionskonzentrationen bei bestimmten Windrichtungen.

*) Immissionsmaximum erkennbar, Wert aber unterhalb des Schwellenwertes (vgl. Abb. 4.3.2-6)

Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, daß die Häufigkeitsverteilung der CCl_4 -Immissionswerte vergleichsweise symmetrisch ausfällt und eine geringe Streuung aufweist (vgl. Abb. 4.1.2-2). Wegen der gewählten Schwellenwertbedingung $\bar{x} + 2,326 s$ mit $s = 0,14$ für CCl_4 ergibt sich aber ein verhältnismäßig niedriger Schwellenwert, so daß bereits geringe Konzentrationserhöhungen für die Emittentenermittlung ausgewertet würden. De facto wurde jedoch nur ein einziger - im Vergleich zu anderen VCH - nur leicht erhöhter Wert (über $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) festgestellt. Auf die Auswertung der CCl_4 -Werte unterhalb $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde daher verzichtet.

4.3.3 Emittenteneinflüsse im einzelnen

Zum leichteren Verständnis der nachfolgenden Beschreibungen von Emittenteneinflüssen sollten die angegebenen Abbildungen zu Rate gezogen werden.

4.3.3.1 Meßpunkt 3: "Roland Mühle" (Abb. 4.3.2-3)

Bei westlichen bzw. nordwestlichen Winden waren an diesem Meßpunkt erhöhte Werte von 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethen zu verzeichnen. Für Tetrachlorethen wurde ebenfalls bei Westwind ein Maximum gemessen. Die unspezifischen Maxima der Tetrachlormethan-Immission bei südlichen und westlichen Winden sollen aufgrund des oben Gesagten nicht näher behandelt werden.

Die Emissionsquellen in westlicher und nordwestlicher Richtung des Meßpunktes dürften damit im Gebiet des Holz- und Fabrikhafens lokalisiert sein. Es handelt sich vermutlich um relativ kleine, diskontinuierliche Quellen im Anwendungsbereich Lösemittel. Daß es sich eher um kleine

nahegelegene Emissionsquellen handelt, ist auch aus den Daten am Meßpunkt "Hansator" zu folgern, an dem bereits keine ausgeprägten Maxima mehr aus der Richtung Holzhafen/Fabrikhafen zu erkennen waren.

In der gleichen Richtung - allerdings auf der anderen Weserseite - liegt außerdem das als schwacher Emittent in Frage kommende Klärwerk "Seehausen" (vgl. 4.4.7).

4.3.3.2 Meßpunkt 4: "Hansator" (Abb. 4.3.2-4)

Auch hier rührt die erhöhte VCH- Immission im wesentlichen von 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethen her. Außerdem wurde an diesem Meßpunkt die höchste Tetrachlormethankonzentration in Bremen gemessen.

Während Trichlorethan bzw. Tetrachlormethan bei östlichen und südöstlichen Windrichtungen erhöhte Werte aufweisen, hat Trichlorethen bei südlicher Richtung ein Maximum.

1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlormethan könnten aus der gleichen Quelle stammen, während Trichlorethen einer anderen Emissionsquelle zuzuschreiben ist.

In östlicher Richtung des Meßpunktes (auf der Nordseite der Hans-Böckler-Straße) befindet sich eine große Automobilwerkstatt. In südlicher Richtung liegen in Hafennähe verschiedenste Industriebetriebe (Kunststoff- und Metallverarbeitung).

4.3.3.3 Meßpunkt 6: "Leibnizplatz" (Abb. 4.3.2-6)

Deutlich erhöht sind Tetrachlorethen-Immissionen bei südlichen und westlichen Winden. 1,1,1-Trichlorethan weist im Bereich südwestlicher Winde ein leichtes Immissionsmaximum auf, das allerdings den vorgegebenen

Schwellenwert nicht erreicht.

Als Emissionsquellen kommen die Gewerbegebiete südwestlich der Neuenlander Straße und eventuell nähergelegene Chemischreinigungs-Betriebe (bezüglich Tetrachlorethen) in Frage.

4.3.3.4 Meßpunkt 7: "Industriestraße" (Abb. 4.3.2-7)

An diesem Meßpunkt sind ausgeprägte Immissionsmaxima für Tetrachlorethen und 1,1,1-Trichlorethan zu verzeichnen. Die entsprechenden Emissionsquellen liegen in südwestlicher bis westlicher Richtung. Mit ca. $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde für Tetrachlorethen hier der höchste Immissionswert für Bremen gemessen! In südwestlicher Richtung konnte die Zentrale eines großen Chemischreinigungsbetriebes ausfindig gemacht werden, die mit großer Wahrscheinlichkeit für die hohen Tetrachlorethen-Werte verantwortlich sein dürfte.

Als Emittent für 1,1,1-Trichlorethan kommen nahegelegene metallverarbeitende Betriebe in Frage.

Bei den Emissionsquellen handelt es sich erkennbar um diskontinuierliche Quellen. Bei Windrichtung SW wurde hier insgesamt viermal gemessen und sowohl niedrige als auch sehr hohe Werte festgestellt. Der niedrigste dieser vier Werte wurde an einem Sonntag gemessen.

4.3.3.5 Meßpunkt 10 "Semmelweisstraße" (Abb. 4.3.2-10)

Die einzige deutlich erkennbare Trichlormethan-Emission im Bremer Stadtgebiet wurde an diesem Meßpunkt beobachtet. An zwei Meßtagen lag der CHCl_3 -Immissionswert um den Faktor 18 bzw. 33 höher als der CHCl_3 -Mittelwert für Bremen. In beiden Fällen lag die Emissionsquelle in südwestlicher Richtung des Meßpunktes. Neben einer kleineren Autolackiererei in unmittelbarer Nähe befindet sich in dieser Richtung

außerdem das nahegelegene Werksgelände eines großen Unterhaltungselektronik-Herstellers sowie andere Industriebetriebe.

Die erhöhten Trichlorethenwerte sind augenscheinlich auf zwei verschiedene Emissionsquellen zurückzuführen. Während bei Westwind neben Trichlorethen außerdem auch 1,1,1-Trichlorethan schwach erhöht war, wurde bei Südostwind eine leichte Zunahme der Tetrachlorethen-Immission registriert.

In westlicher Richtung befinden sich verschiedene Industriebetriebe unter anderem ein großer Elektroapparate-Hersteller. In südöstlicher Richtung liegt ein Gewerbegebiet mit Elektronik- und Automobilindustrie.

4.3.4 Gesamtbeurteilung der Emissionen

Aufgrund der nachgewiesenen Emittenteneinflüsse kann gefolgert werden, daß VCH-Emissionen im wesentlichen mit industrieller und kleingewerblicher Tätigkeit in Verbindung zu bringen sind.

Dieser Bereich läßt sich in folgende Branchen unterteilen (vgl. (93)):

- I - Metalloberflächenveredlung (Galvanik, Eloxieren)
- Maschinen- und Apparatebau
- Metallverarbeitung (Schleifen, Gießen, Drehen)
- Kollektorbau

- II - Autoreparaturwerkstätten, Großtankstellen, Kasernen
- Lackereien

- III - Kunststoffverarbeitung
- Papierverarbeitung
- Druckereien

- IV - Chemischreinigungen

Dadurch ist mit einem verstärkten Auftreten von VCH-Immissionen im Bereich entsprechender Gewerbegebiete zu rechnen. Aber auch in Gebieten mit überwiegender Wohngebietsstruktur kommt es häufig zu teilweise kurzfristigen Spitzenwerten durch z.B. Chemischreinigungen und/oder andere Kleinverbraucher (z.B. "Do-it-yourself"-Bereich, Tankstellen, u.a.). Dies ist insbesondere von Bedeutung für die C_2 -Derivate 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethan und Tetrachlorethan. Die Hauptanwendungsgebiete dieser drei Lösemittel sind in Tab. 4.3.4-1 aufgeführt.

VCH	Verwendung		BRD-Produktion
CH_3CCl_3	Metallentfettung	60 - 80%	> 100.000 t/a (41)
	Misch-Lösemittel	20%	
	Klebstoffe	2 - 4%	
C_2HCl_3	Metall- u. Oberflächen- reinigung	75 - 85%	37.800 t/a (1981; (94))
	Lösungen, Tauchlacke	10%	
	industrielle Textil- reinigung	2%	
C_2Cl_4	Metallentfettung	60 - 70%	108.200 t/a (1981; (94))
	Chemischreinigung	20 - 30%	
	Extraktion	5%	
	Chemische Umwandlung	5%	

Tab. 4.3.4-1: Verwendungsmuster für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethan und Tetrachlorethan (95) sowie Produktionszahlen für die Bundesrepublik Deutschland.

Während für Trichlorethen die Produktion deutlich rückläufig ist, wird für 1,1,1-Trichlorethan mit zunehmenden Absatzraten gerechnet. So stieg weltweit der Absatz für 1,1,1-Trichlorethan zwischen 1964 und 1973 um 15% jährlich (96). Imperial Chemical Industries (ICI), einer der größten Hersteller von chlorierten Lösemitteln, erwartet für die 80er Jahre bei 1,1,1-Trichlorethan einen jährlichen Zuwachs von 8% (nach 97).

4.4 Untersuchung und Charaktersistierung einzelner potentieller Emittenten

Da hinsichtlich der Emissionsmessung vor Ort in den einzelnen Betrieben mit schwer zu überwindenden "organisatorischen" Problemen seitens der Betriebsführung zu rechnen war, wurden leichter zugängliche potentielle Emittenten exemplarisch untersucht.

Im einzelnen wurden Messungen unternommen in:

- Chemischreinigungen (und zum Teil deren Umgebung)
- der Metallentfettung eines Apparateherstellers
- der Umgebung einer Autolackiererei
- einer Metallwerkstatt und Druckerei der Universität
- Abgas und Kraftstoff von PKW
- Hallenbädern mit gechlortem Wasser und
- Abwasser der kommunalen Kläranlage Bremens

4.4.1 Chemischreinigungen

In der Vergangenheit wurde Benzol, Waschbenzin und Tetrachlormethan zur chemischen Reinigung von Textilien verwendet. Seit Mitte der 60er Jahre bedienen sich die heute ca. 6.800 bundesrepublikanischen Reinigungsbetriebe jedoch überwiegend des Tetrachlorethens und

erst in geringem Umfang (ca. 8%) auch der FCKW (98,99).

Der Reinigungsprozeß läßt sich in folgende Schritte unterteilen:

- Fleckentfernung (Vordetachur)
- Einfüllen des Reinigungsguts in die Anlage
- Wäsche mit Lösemittel und Zusätzen (Wasser, Tenside u.a.)
- Abschleudern der Waschflüssigkeit
- Trocknungsphase I (Restfeuchte 2 - 4%)
- Trocknungsphase II (Restfeuchte 0,1 - 0,5%)
- Entleeren der Anlage
- eventuell Nachdetachur
- eventuell Bügeln, Dämpfen
- Auslüften der gereinigten Kleidungsstücke im Ladenraum.

Bei der Kleiderreinigung gehen pro Charge ca. 4 bis 7% Tetrachlorethen verloren bezogen auf das Gewicht des Reinigungsguts (99). Neben Leckagen an den Reinigungs-, Trocknungs- und Rückgewinnungssystemen (hauptsächlich an der Destillierblase und der Beladetür; (100)) kommt besonders der Trocknungsphase II eine maßgebliche Bedeutung zu bei der Belastung der Betriebsräume mit Lösemitteldämpfen. Da nach der letzten Trocknungsphase die verbleibende Restfeuchte in den Raum verdunstet, ist die Luftaustauschrate der Innenräume entscheidend für die sich einstellende Raumluftkonzentration.

Die einzelnen Typen von Reinigungsmaschinen lassen je nach Bauart eine unterschiedlich starke Belastung sowohl der Innenräume als auch der Umgebungsluft erwarten (100).

Beim "Umladeverfahren", wo das Reinigungsgut von Hand aus der eigentlichen Reinigungsmaschine in den "Tumbler" zur Trocknung überführt wird, kommt es zu deutlichen Höherbelastungen des Bedienungspersonals als bei geschlossenen Anlagen (100).

Beim Ausblasen des Reinigungsguts in der Trocknungsphase II kommt es bei Anlagen mit Aktivkohlefiltern häufig zur Überladung der Filter. Damit verbunden sind erhöhte Emissionen über das Abluftrohr in die nähere Umgebung der oft in Wohngebieten angesiedelten Betriebe.

In acht Reinigungsbetrieben wurde stichprobenartig die Tetrachlorethen-Konzentration der Luft untersucht (101). Andere Autoren fanden vergleichbare Werte (Tab. 4.4.1-1).

Untersucher Bereich	mittlere ^{a)} Tetrachlor- ethen-Konzen- tration u. Spann- weite (ppm)	Ort	N	Referenz
Ladenräume (6 Reinigungsbe- triebe u. 2 Auto- matenwäschereien)	17,7 (3,1 - 65,0)	Bremen u. Braunschweig BRD	20	eigene Messungen 1981
Maschinenführer (64 Betriebe mit geschlossenen Anlagen)	19,3 (2,0 - 290)	repräsenta- tive Städte BRD	233	(100)
Maschinenführer (38 Betriebe mit Umladeverfahren)	31,1 (3,0 - 237)			
Maschinenführer (44 Betriebe)	22,0 (4,0 - 149)	Californien, Ohio, Michi- gan, Illinois New York; USA	44	(102)
Maschinenführer (90 Betriebe)	18,7 ^{b)} (10 - 500)	GB	333	(98)
Selbstbedienungs- reinigungen (6 Betriebe)	90,9 (25 - 250)	DK	12	(103)

Tab. 4.4.1-1: Tetrachlorethen-Konzentrationen in Chemischreinigungen - Vergleich von Messungen aus der Bundesrepublik, USA, Großbritannien und Dänemark (101)

a) geometr.Mittel b) errechnet aus Häufigkeitsverteilung

Auch außerhalb der eigentlichen Betriebsräume wurden im Vergleich zu durchschnittlichen Immissionskonzentrationen noch merkliche Tetrachlorethen-Konzentrationen beobachtet. Exemplarisch wurde die Umgebung eines Reinigungsbetriebes ohne Wissen des Betriebspersonals untersucht (Tab. 4.4.1-2).

Meßpunkt	Tetrachlorethenkonzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppm)
- Ladenraum	93.000	13,50
- 1 m vor Eingangstür	2.783	0,40
- Hinterhof, 1. Etage	1.068	0,16
- 20 m entfernt, gleiche Straßenseite	534	0,08
- Abluftrohr, Dach	$2,2 \cdot 10^6$	323,0

Vergleichswerte

Durchschnittliche Immissionskonzentration BRD (104)	6,6	
Geruchsschwelle	34.500	5
Emissionsgrenzwert (nach 2. BImSchV)		30
MAK (52)		50
MIK _K *		15
MIK _D		5

Tab. 4.4.1-2: Typische Tetrachlorethenkonzentrationen in der näheren Umgebung einer Chemischreinigung
($6,80 \text{ mg}/\text{m}^3 = 1 \text{ ppm}$)

* MIK_K, MIK_D Maximale Immissionskonzentrationen
bezüglich Kurzzeitbelastungen und Dauerbelastung
(105)

Von anderen Untersuchern werden diese Ergebnisse bestätigt. Verberk et al. (106) fanden in der Alveolarluft (ausgeatmete Luft) der Anwohner von Chemischreinigungen in den Niederlanden Tetrachlorethenkonzentrationen von 500 - 12.600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (entsprechend 0,07 bis 1,83 ppm).

Stichproben aus der Bundesrepublik zeigten, daß 25 - 80% der Anlagenbetreiber den Emissionsgrenzwert von 30 ppm nicht einhielten (107).

In Bremen stellte die Gewerbeaufsicht 1977 bei 39% der Chemischreinigungen eine Überschreitung des Emissionsgrenzwertes fest (108).

In Niedersachsen wiesen im gleichen Jahr 65% der Anlagen überhöhte Emissionswerte auf (109).

In Baden Württemberg war der Anteil der Emissionsüberschreitungen mit 76% noch höher (60).

In Nordrhein-Westfalen wurden bei 40% der Anlagen sogar Emissionswerte von mehr als 400 ppm (!) gemessen (107).

Der Eintrag von Tetrachlorethen in die Umwelt durch Chemischreinigungen beträgt in der Bundesrepublik etwa 30.000 t/Jahr (Schätzung nach Tab. 4.3.4-1). Dies entspricht bei 6.000 Betrieben einer durchschnittlichen Emission von 5.000 kg/Jahr oder ca. 19 kg Tetrachlorethen pro Betrieb und Tag (5-Tage-Woche).

4.4.2 Metallentfettung

Bei einem größeren Hersteller elektrischer Anlagen und Apparate (AEG-Telefunken) werden Metallwerkstücke vor dem Lackieren von Hand entfettet. Als Kalt-Entfettungsmittel wird technisches 1,1,1-Trichlorethan* eingesetzt.

* Technisches Trichlorethan kann als Stabilisatoren Nitroalkane, 1,4-Dioxan, Morpholin, verschiedene Alkohole sowie Glycolester enthalten (110)

Um den MAK-Wert (200 ppm) in dem eigens dafür vorgesehenen Raum (3 · 5 m Grundfläche) einhalten zu können, werden die Lösemitteldämpfe durch eine Bodenroste und an zwei Wandseiten in ca. 50 - 90 cm Höhe abgesaugt und ungefiltert über Dach abgeblasen.

Der Verbrauch an Trichlorethan beträgt nach Angaben der Werkstattleitung hier ca. 3.000 kg/Jahr.

Als mittlere Raumluftkonzentration wurde bei Normalbetrieb (mit eingeschalteter Absaugung) 35 ppm gemessen. Bei ausgeschalteter Absauganlage stieg innerhalb weniger Minuten die Konzentration auf über 650 ppm an (111).

Die bei Westwind an dem ca. 1.200 m entfernten Immissionsmeßpunkt "Sammelweisstraße" (vgl. 4.3.3.5) registrierten erhöhten Trichlorethan-Immissionen waren möglicherweise auf diese Emissionsquelle zurückzuführen.

Mit einer Quellstärke von etwa 3 000 kg/Jahr handelt es sich hierbei eher um eine kleine bis mittlere Emissionsquelle. Nach Angaben anderer Autoren beträgt die Quellstärke "mittelgroßer Betriebe" 12.000 - 60.000 kg/Jahr (93).

4.4.3 Automobil-Lackiererei

Der Verbrauch an Lacken, Anstrichmitteln und Verdünnungsmitteln beträgt in der Bundesrepublik jährlich etwa 1,2 Mio. Tonnen (nach 112). Herkömmliche Lacke bestehen zu etwa 50% aus Lösemitteln. Bei Autolacken sind dies vorwiegend C₈-Aromaten, Ester und Alkohole, VCH höchstens als Verunreinigungen (113). Für Tauchlacke wird allerdings noch Trichlorethen als Lösemittel verwendet (114). Auch bei Einbau moderner Rückgewinnungsanlagen beträgt die Emissionsrate hier ca. 30% (114).

Alternative Produkte wie Pulverlacke, Wasserlacke und ähnliches befinden sich zur Zeit noch in der Erprobung (112).

Obwohl die Emittentengruppe der Lackverbraucher das klassische Beispiel für flächenhafte diffuse Quellen darstellt (wegen einer stark dezentralen Verwendung bei Kleinverbrauchern) gibt es vereinzelt Großemittenten wie z.B. Automobil-Lackierereien.

Während der Probemeßserie im Sommerhalbjahr 1979 wurde ein solcher Emittent identifiziert. Es handelt sich um die Lackiererei der Daimler Benz AG im Bremer Stadtteil Sebaldsbrück. Die genaue Lage ist dem Plan (Abb. 4.4.3-1) zu entnehmen.

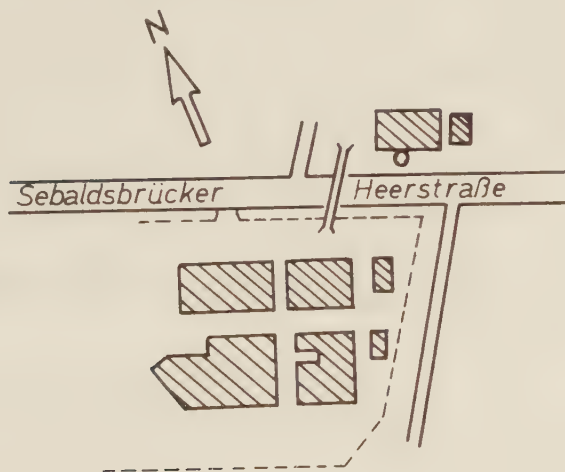


Abb. 4.4.3-1: Lageplan des Meßpunktes 15 im Bremer Stadtteil Sebaldsbrück (Sommer 1979);
 schraffiert: Daimler Benz Werksgebäude
 ○ Meßpunkt

Bei südlichen bis westlichen Winden wurden erhöhte Konzentrationen von 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen registriert. Gleichzeitig war sensorisch ein starker "Lackgeruch" wahrnehmbar (Tab. 4.4.3-2).

Das VCH-Konzentrationsverhältnis in der Abluftfahne der Lackiererei (Abstand ca. 150 - 200 m, Quellhöhe ca. 10 m (Werkshallendach)) war bei entsprechender Windrichtung auffällig konstant. Da die Lackierereizudem in der für Bremen häufigsten Windrichtung (Südwest) lag, entsprach dies in etwa dem mittleren Konzentrationsverhältnis an diesem Meßpunkt über den gesamten sechsmonatigen Meßzeitraum.

Exemplarische Messungen Datum	Wind- richtung	Lackgeruch	CH_3CCl_3	C_2HCl_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	C_2Cl_4	Konzentrations- verhältnisse
6. 6.79	WSW	stark	28,1	7,0	9,8	2,9 : 0,7 : 1
27. 6.79	NW/W	selten	1,2	2,3	0,5	2,4 : 4,6 : 1
4. 7.79	NW	nein	0,8	0,2	0,6	1,3 : 0,3 : 1
8. 8.79	S/SW	zeitweise stark	20,1	4,8	6,8	3,0 : 0,7 : 1
Mittel (4. 79 - 10.79; N = 15)			10,0	2,4	3,2	3,1 : 0,7 : 1

Tab. 4.4.3-2: VCH-Konzentrationen und sensorisch wahrnehmbarer Lackgeruch in Abhängigkeit von der Windrichtung in der Nähe einer Autolackiererei.

Dankenswerterweise wurde dem Autor eine Lackprobe aus diesem Werk zur Verfügung gestellt. So konnte das Konzentrationsverhältnis der emittierten VCH auch direkt im Lack bestimmt werden und zur weiteren Identifizierung des Emittenten herangezogen werden (Tab. 4.4.3-3).

	CH_3CCl_3	C_2HCl_3	C_2Cl_4
Lackprobe	0,56	0,17	1
Abluft	2,9	0,7	1
Siedepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	74	87	121

Tab. 4.4.3-3: VCH-Konzentrationsverhältnisse in einer Lackprobe und in der Abluftfahne der Lackiererei

Die im Verhältnis zu Tetrachlorethen überproportionale Anreicherung (Faktor 5 bzw. 4) von 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethen in der Abluft läßt sich mit den höheren Dampfdrucken bzw. niedrigeren Siedetemperaturen im Vergleich zu Tetrachlorethen erklären.

Die von der Lackiererei ausgehende starke Geruchsbelästigung hatte zu mehrfachen Protesten der Anwohner geführt. Die Firmenleitung reagierte schließlich mit dem Bau zweier 60 m hoher Abluftkammine, die eine stärkere Verdünnung aufgrund einer großräumigeren Verteilung der Emissionen und in der Folge geringerer Geruchsbelästigungen in unmittelbarer Nähe des Werks versprochen.

Die laut Bundes-Immissionsschutz-Gesetz normalerweise gültige Auswurfbegrenzung für organische Gase und Dämpfe (Klasse III) von 300 mg/m^3 betriebsbedingter Abluft wurde in diesem Fall zusätzlich von der Gewerbeaufsicht auf einen Wert von 50 mg/m^3 beschränkt.

Mangels genauer Daten über Lackverbrauch bzw. Abluftvolumen ist eine Abschätzung des VCH-Eintrags durch diesen Emittenten nicht möglich.

4.4.4 Werkstätten im Universitätsbereich

Es wurden vereinzelt Luftuntersuchungen in folgenden universitären Betriebsbereichen vorgenommen:

- Metallwerkstatt/Gebäude NW 2
- Holzwerkstatt/Betriebshof
- Druckerei/Betriebshof

Im Bereich der Metallwerkstatt werden verschiedenste chemische Stoffe wie Bohr- und Schneidöle, Löse- und Reinigungsmittel, Klebstoffe u.a. verwendet.

In der Holzwerkstatt kommen vor allem Lacke und Kleber zum Einsatz.

In der Druckerei war zeitweise sensorisch der Geruch eines Universalreinigers für Farbwalzen, Typen und Metallplatten wahrnehmbar.

Meßpunkt	CHCl_3	CCl_4	CH_2CCl_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	C_2HCl_3	C_2Cl_4	Bemerkungen
Metallwerkstatt	207,4	4,2	22,4	9,5	3,0	hohe CH_2Cl_2 -Konzentration von ca. $5.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Holzwerkstatt	0,4	0,7	34,2	1,0	4,9	geöffnete Außentür
Druckerei	48,8	1,9	4,4	2,3	5814,0	hohe CH_2Cl_2 -Konzentration von ca. $5.600 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Tab. 4.4.4-1: VCH-Konzentrationen in den Innenräumen versch. universitärer Werkstattbereiche

Es wurden jeweils zwei Messungen an verschiedenen Tagen in den einzelnen Betriebsbereichen ohne vorherige Ankündigung durchgeführt.

Auffällig sind die erhöhten Chloroformgehalte in der Metallwerkstatt sowie die Tetrachlorethengehalte in der Druckerei, die allerdings weit unterhalb der gültigen MAK-Werte liegen (MAK- CHCl_3 : $50.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$; MAK- C_2Cl_4 : $345.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$; vgl. 5.5).

Während die Ursache für die erhöhten Chloroform-Konzentrationen nicht geklärt werden konnte, dürften die relativ hohen Tetrachlorethen-Konzentrationen in der Druckerei aus der Verwendung eines Walzenreinigungsmittels stammen. Die gaschromatographische Analyse des Reinigungsmittels (MULTILITH, Firma Blankrola-Ungeheuer & Hermes, Köln) ergab einen Tetrachlorethenanteil von 90,5%. Zur Reinigung von Flexodruckformen wird auch ein Gemisch aus Tetrachlorethen/Butanol verwendet, das zu 75% aus Tetrachlorethen besteht.

4.4.5 Benzin und Kfz-Abgase

Der Verbrauch von Vergaserkraftstoffen beträgt in der Bundesrepublik Deutschland ca. 23 Mio. t/Jahr (115).

Dem Kraftstoff werden Bleialkyle - im wesentlichen Bleitetraethyl und Bleitetramethyl - als Radikalfänger zugesetzt, um die Klopfestigkeit zu erhöhen. Um Ablagerungen von schwerflüchtigen Bleiverbindungen (wie Bleioxid und Bleisulfat) zu verhindern, die bei der Verbrennung im Motor entstehen, werden dem Benzin 1,2-Dibromethan (EDB) und/oder 1,2-Dichlorethan (EDC) als "Reinigungsmittel" (engl.: scavenger) beigemischt. Hierdurch werden die schwerflüchtigen Bleioxide und -sulfate in leichterflüchtige Halogenide überführt.

Reaktionsgleichung:



In der Praxis wird statt stöchiometrischer Mengen (Molverhältnis Pb/scavenger 1 : 1) meist ein 50%iger Überschuß der Halogenverbindungen eingesetzt (116, 117). Ein Teil dieser im Überschuß vorhandenen Halogenverbindungen bzw. ihre Reaktionsprodukte sollten sich daher im Abgas wiederfinden.

Tab. 4.4.5-1 zeigt die typische Zusammensetzung dreier Antiklopfmittel (116).

Zusatzstoffe	TEL-B	PM 25-CB (Gew. %)	PM 50-CB
Bleitetraethyl (Sp: 200°C; Zersetzung)	61,49	46,12	30,75
Bleitetramethyl (Sp: 110°C)	-	12,70	25,41
1,2-Dibromethan	35,72	17,86	17,86
1,2-Dichlorethan	-	18,81	18,81
Toluol	-	3,11	6,23
Farbstoff u.a.	2,79	1,40	0,94

Molverhältnis Blei/Halogenverbindung			
1,2-Dibromethan	1	0,5	0,5
1,2-Dichlorethan	0	1	1

Tab. 4.4.5-1: Zusammensetzung dreier Antiklopfmittel in Gewichtsprozent (116).
Der Bleigehalt beträgt umgerechnet jeweils 39,39%.

Nach dem in der Bundesrepublik zur Zeit gültigen "Benzinbleigesetz" (118) darf der Bleigehalt im Benzin den Wert von 150 mg/l nicht übersteigen (gültig seit 1.1.1976). Nach einer Untersuchung des niedersächsischen Instituts für Arbeitsmedizin, Emissions- und Strahlenschutz wurde dieser Wert 1980 von 91% der untersuchten 143 Benzinproben eingehalten (119).

Die auf dieser Grundlage (Tab. 4.4.5-1) maximal zu erwartenden EDB- bzw. EDC-Gehalte pro 1 Benzin liegen damit (bezogen auf 150 mg Blei/l) bei 136 mg EDB (Typ TEL) bzw. 72 mg EDC und 68 mg EDB (Typ PM).

Eigene Messungen an verschiedenen Benzinproben ergaben folgende Konzentrationen an Halogenkohlenwasserstoffen (Tab. 4.4.5-2).

Benzinsorte	1,2-EDC	1,2-EDB	CCl ₄
	(mg/l)		
Super-Shell	90	58	7
Shell	76	54	10
Esso-Extra	*	51	9
Jet-Normal	83	51	9
Fanal-Normal	85	46	9
Texaco-Normal	75	40	8
Mittelwert	82	50	9

Tab. 4.4.5-2: Gehalte von 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan und Tetrachlormethan in verschiedenen Vergaserkraftstoffen in mg/l Benzin (gemessen 1981)

* Wert konnte aufgrund von Kontamination mit 1,1,1-Trichlorethan nicht ermittelt werden.

Bei eigenen Messungen im Abgas von Ottomotoren wurden nur geringe Mengen an Halogenkohlenwasserstoffen festgestellt. Im Mittel wurden $7 \mu\text{g EDB/m}^3$ Abgas gefunden, während die Gehalte der übrigen VCH keine auffällige Veränderung gegenüber dem Untergrund der Stadtatmosphäre zeigten. 1,1,1-Trichlorethan und 1,2-EDC waren nicht quantifizierbar, da die gaschromatographische Trennung ungenügend ausfiel. Zusätzlich trat in den Gaschromatogrammen von Abgasproben ein nicht identifizierter Peak - entsprechend einem Siedetemperaturbereich von $35 - 55^\circ\text{C}$ - auf. (Tab. s. folgende Seite.)

Die im Abgas amerikanischer Automotoren ohne Abgaskatalysator gefundenen Trichlormethankonzentrationen lagen etwa 30fach höher als die eigenen CHCl_3 -Meßwerte. Demgegenüber enthielt das Abgas von Fahrzeugen mit bleifreiem Benzin und Abgaskatalysator im Mittel etwa die Hälfte der hier gefundenen Trichlormethankonzentration (120).

Kfz	CHCl ₃	CCl ₄	C ₂ HCl ₃	1,2-EDB	C ₂ Cl ₄
	(µg/m ³)				
VW-Passat I	3	1	1	9	3
VW-Bus	1	1	2	18	2
Ford-Transit	n.n.	n.n.	n.n.	1	n.n.
VW-Bus II	n.n.	n.n.	n.n.	4	1
VW-Passat II	1	n.n.	n.n.	2	n.n.
Mittelwerte	1	0,4	0,7	7	1
Nachweisgrenze	0,6	0,1	0,4	0,4	0,1

Tab. 4.4.5-3: VHH-Konzentrationen im Abgas verschiedener Kraftfahrzeuge bei Motorleerlauf in µg/m³
n.n.: Werte unterhalb der Nachweisgrenze

Zur Quantifizierung der durch den bundesrepublikanischen Kfz-Verkehr emittierten Masse an VHH wird das aus 23 Mio. t Vergaserkraftstoff jährlich erzeugte Abgasvolumen abgeschätzt (Der Kraftstoffverbrauch von Bremen beträgt 1,3% des Bundesverbrauchs (115).). Repräsentativen Messungen zufolge (121) ist in der Bundesrepublik jährlich ein Abgasvolumen von ca. $2 \cdot 10^{11} \text{ m}^3$ durch Autoverkehr zu erwarten.

Aufgrund der selbst gemessenen Abgaskonzentrationen ergeben sich für die Bundesrepublik jährliche Emissionsmengen von 7,22 t 1,2-Dichlorethan und 1,33 t 1,2-Dibromethan.

Größere Mengen dieser beiden Verbindungen entweichen aber in die Atmosphäre, bevor sie im Motor verbrannt werden. Während Lagerung, Umschlag und Umfüllen von Otto-Kraftstoff an bundesrepublikanischen Tankstellen verflüchtigen sich etwa 0,76 % des gelagerten Vergaserkraftstoffes (122). Dies entspricht auf der Basis der selbst gemessenen EDC- bzw. EDB-Gehalte im Benzin einer jährlichen Emission von 25,8 t EDC und 15,7 t EDB.

Während EDC aber in größeren Mengen als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Vinylchlorid anfällt und gewisse Emissionsverluste dabei nicht auszuschließen sind, wird EDB bei uns im wesentlichen nur für Benzinzusätze produziert. In den USA wird EDB ferner zur Begasung von Citrusfrüchten vor der Verschiffung eingesetzt. So wurde in einer Lagerhalle in Florida bis zu $5.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ EDB gemessen. Die Außenluftkonzentrationen betrugen dort immerhin noch bis zu $650 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (123).

Während bei eigenen Messungen in Bremen und verschiedenen bundesrepublikanischen Städten EDB nicht oberhalb der Nachweisgrenze von $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nachgewiesen werden konnte, wurde im Raum Bochum an acht Meßpunkten im Mittel $4,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ EDB gefunden (124). In London wurden EDB-Konzentrationen bis zu $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ermittelt (117, 125), wobei die durchschnittliche Immissionskonzentration zwischen $0,01$ und $0,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lag.

In der Umgebung von Los Angeles wurden zeitweise an einem Meßpunkt ("Orange County") geringe EDB-Konzentrationen unter $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen (126). Möglicherweise besteht aber auch hier ein Zusammenhang mit dem direkten EDB-Einsatz als Begasungsmittel.

Die Emission von Tetrachlormethan im Zusammenhang mit Lagerung, Transport und Umschlag von Vergaserkraftstoffen ist relativ gering. Nach eigenen Schätzungen beträgt sie in der Bundesrepublik ca. $0,6 \text{ t}/\text{Jahr}$ (Annahme: CCl_4 -Konzentration im Kraftstoff: 9 ppm ; Verluste: $0,28\%$ (122); Kraftstoffverbrauch: $23 \cdot 10^6 \text{ t}/\text{Jahr}$ (115)).

Mit den Verbrennungsabgasen wird praktisch kein Tetrachlormethan emittiert (vgl. Tab. 4.4.5-3), da es während des Verbrennungsvorgangs im Zylinder zu einer annähernd vollständigen Mineralisierung kommt (127).

4.4.6 Hallenbäder mit gechlortem Wasser

Die Anwendung von Chlorgas oder Hypochloriten bei der Wasserdesinfektion führt durch Reaktion mit organischen Bestandteilen im Wasser zur Bildung von halogenorganischen Verbindungen, insbesondere auch Trichlormethan (11, 128). Sind in den behandelten Wässern ferner Spuren von Bromiden vorhanden, kommt es zur Bildung von gemischten Chlorbromtrihalomethanen und Bromoform (128, 129).

Aufgrund seines vergleichsweise hohen Dampfdrucks geht Trichlormethan leicht in die Gasphase über und reichert sich bei überdachten Hallenbädern in der Luft über dem Schwimmbecken an.

In acht Bremer Hallenbädern wurde das Beckenwasser und die Innenluft auf ihren Trihalomethangehalt untersucht (Tab. 4.4.6-1).

	ZB	HRB	KBN	HBW	HBS	HBT	HBSe	USB	Mittel
Wasser (N=114) THM ($\mu\text{g/l}$)	139	472	258	104	215	255	118	256	228
CHCl_3	115	398	225	82	140	229	108	237	192
% CHCl_3	83	84	87	79	65	90	92	93	84
Luft (N = 40) THM ($\mu\text{g/m}^3$)	31	30	26	204	116	156	99	106	96
CHCl_3	29	30	25	182	106	143	94	89	88
% CHCl_3	94	100	95	89	91	91	95	84	92

Tab. 4.4.6-1: Trichlormethananteil an den Trihalomethankonzentrationen im Beckenwasser und der Luft Bremer Hallenbäder im Jahre 1979 (128); ZB = Zentralbad, HRB = Herbert-Ritze-Bad, KBN = Kombi-bad Nord, HBW = Hallenbad West, HBS = Hallenbad Süd, HBT = Hallenbad Tenewer, HBSe = Hallenbad Sebaldsbrück, USB = Univeritätsschwimmbad

Im Mittel wurden im Beckenwasser der untersuchten Bäder 228 $\mu\text{g/l}$ Gesamt-THM nachgewiesen. Der Trihalomethan-anteil betrug durchschnittlich 84%. In der Innenluft dieser Hallenbäder wurde im Mittel 96 $\mu\text{g/m}^3$ Gesamt-THM gefunden bei einem Chloroformanteil von 92% (128).

Erwartungsgemäß findet sich CHCl_3 gegenüber den schwereren bromierten THM überproportional in der Gasphase wieder.

Eine Korrelation zwischen CHCl_3 -Konzentrationen im Wasser und der Hallenluft war aufgrund verschiedener nur schwer quantifizierbarer Nebeneinflüsse wie Wassertemperatur, Chlorzugabe, Bromidkonzentration, organischer Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt, Benutzerzahl, Luftumwälzung u.a. nicht feststellbar.

Die CHCl_3 -Konzentration der Hallenluft nimmt aber erkennbar mit der Entfernung von der Wasseroberfläche ab (Abb. 4.4.6-2; (128)). (Abb. s. folgende Seite)

Aufgrund des intensiven erzwungenen Luftaustauschs zwischen Hallenbad und Umgebung (während der Besuchszeiten) kommt es zu erhöhten CHCl_3 -Emissionen in die nähere Umgebung solcher Hallenbäder. Die CHCl_3 -Emission eines Hallenbades läßt sich auf größenordnungsmäßig 10 g/Tag abschätzen (130). Die CHCl_3 -Konzentration der Abluft betrug zwischen 10 und 50 $\mu\text{g/m}^3$. Diese relativ geringen Emissionskonzentrationen sind eine Erklärung dafür, daß bei den Immissionsmessungen im Bremer Stadtgebiet der direkte Einfluß des Emittenten "Hallenbad" auf die CHCl_3 -Immission nicht nachzuweisen war.

CHBrCl_2 , das monobromierte Trichlormethan-Homologe konnte bis auf einen Fall in der Abluft der untersuchten Hallenbäder nicht oberhalb einer Nachweisgrenze von 0,05 $\mu\text{g/m}^3$ nachgewiesen werden.

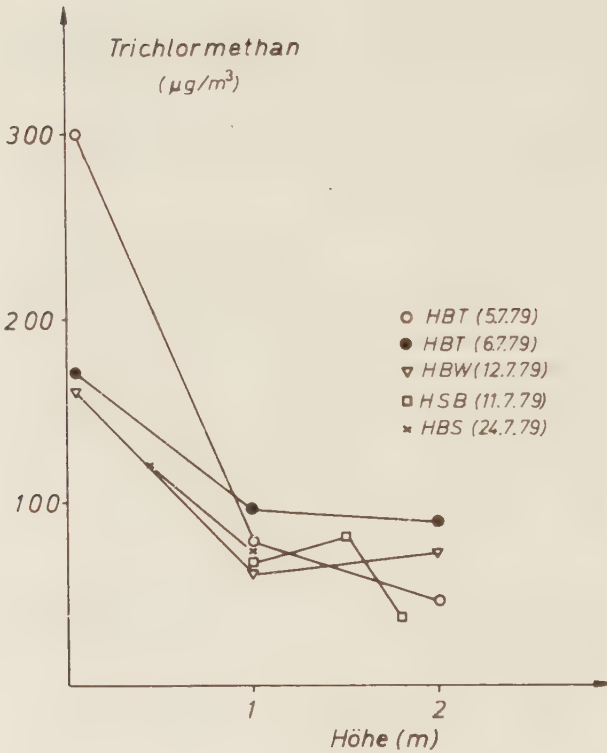


Abb. 4.4.6-2: Abnahme der Trichlormethankonzentration der Luft in Hallenbädern mit dem Abstand von der Wasseroberfläche

4.4.7 Kommunale Kläranlage SEEHAUSEN

Die am nordwestlichen Stadtrand Bremens gelegene Kläranlage (Abb. 4.4.7-1) kommt als Emittent in Betracht, wenn man berücksichtigt, daß etwa 1% der industriell verbrauchten VCH ins Abwasser emittiert werden (131, 93). Dies entspricht umgerechnet auf die Einwohnerzahl Bremens

einer VCH-Emission ins Abwasser von ca. 25.000 kg/Jahr.



Abb. 4.4.7-1: Einzugsgebiet und Lage des Klärwerks SEEHAUSEN (o) und der Pumpstationen (1,2,3) im Stadtgebiet von Bremen (schraffiert: an bremische Kanalisation angeschlossen Umland)

Tatsächlich wurde bei Abwasseruntersuchungen im Klärwerk etwa die Hälfte dieser VCH-Menge gefunden (132).

Die Abwassertechnische Vereinigung (ATV) schlägt als Richtwert für eine maximale VCH-Einleitung ins Kanalnetz eine Obergrenze von 5 g/m^3 Abwasser vor (133).

Von seiten' des Bundesministers des Inneren wird zur Zeit geprüft, ob bei einer Änderung des Abwasserabgabengesetzes (§ 3 AbwAG, Anlage A) die chlorierten Kohlenwasserstoffe als zusätzliche Schadstoffgruppe eingefügt werden können (134).

Während des mechanischen Klärprozesses (Flockung mit FeSO_4 und Sedimentation; Verweilzeit ca. 90 - 130 min.; mittlerer Durchfluß ca. $2,5 \text{ m}^3/\text{s}$) wurde eine Abreicherung der VCH gemessen (Abb. 4.4.7-2).

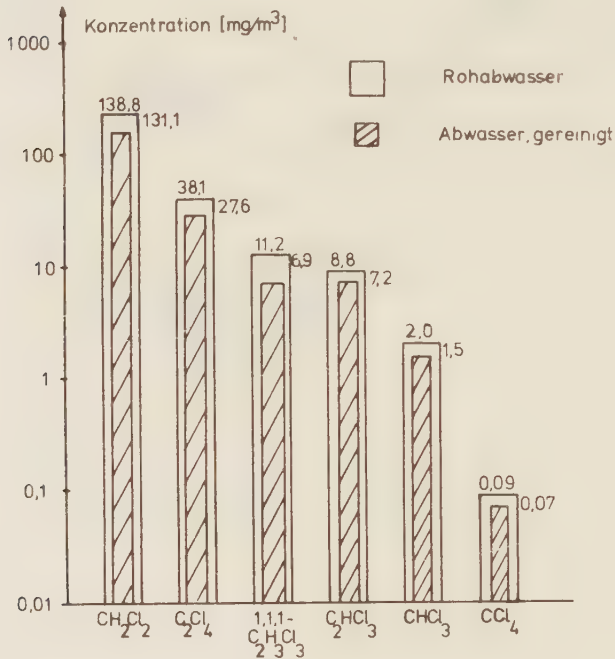


Abb. 4.4.7-2: VCH-Abnahme während der Abwasserreinigung im Klärwerk SEEHAUSEN (N = 6; Winter 1980/81)

Die VCH-Differenz zwischen gereinigtem und Rohabwasser ist als maximale Emission des Klärwerks in die Atmosphäre anzusehen, da während der Verweilzeit im Klärwerk ein Teil der lipophilen VCH in die Gasphase übergeht (18).

Der überwiegende Teil gelangt über einen Vorfluter in die Weser, wo nach einer Fließstrecke von etwa 3 km die Konzentrationen auf das durchschnittliche VCH-Niveau des Flusses abgesunken sind (Abb. 4.4.7-3).

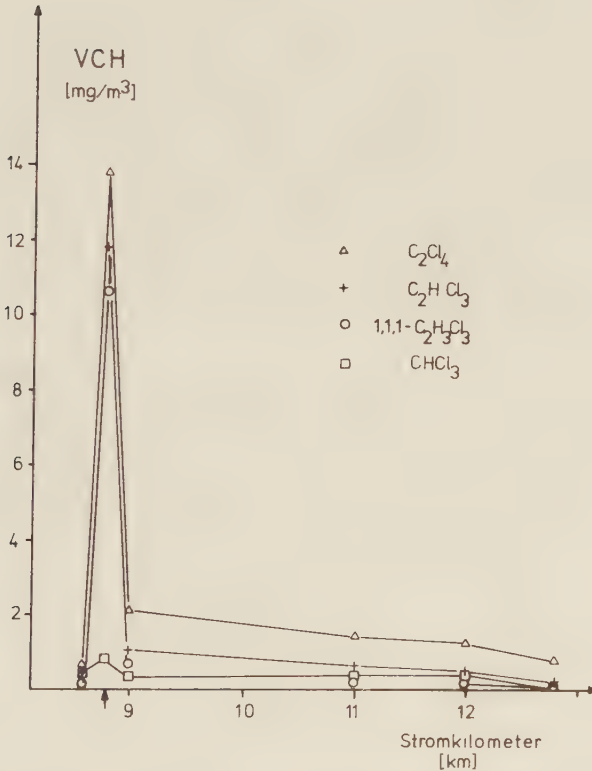


Abb. 4.4.7-3: VCH-Ausbreitung in der Weser - Konzentrationsmessungen in der Abwasserfahne bei Ebbstrom (132)

Auf der Basis der vorliegenden Daten kann an dieser Stelle keine Aussage über die Adsorption von VCH an organischen Schlammbestandteilen gemacht werden. Der genaue Verbleib der eingetragenen VCH - ob Austrag in die Atmosphäre, Verbleib im Wasser und Schlamm oder chemischer Abbau - bleibt damit Spekulation.

4.5 Immissionsmessungen in atlantischer Reinluft

Die Untersuchung troposphärischer VCH-Untergrundkonzentrationen als Referenz ist bei einer Probenahme in kontinentalen "Reinluft"-Gebieten - zumal in Industriestaaten - mit Unsicherheiten verbunden. Durch Resteinflüsse selbst entfernter anthropogener Emissionsquellen können die Meßdaten verfälscht werden (126, 135, 136). Die größte Fehlerquelle bezüglich einer absoluten Konzentrationsmessung im Ultraspurenbereich liegt in der Kalibrierung der Meßapparatur (75), so daß die Meßwerte verschiedener Autoren nur bedingt vergleichbar sind (137).

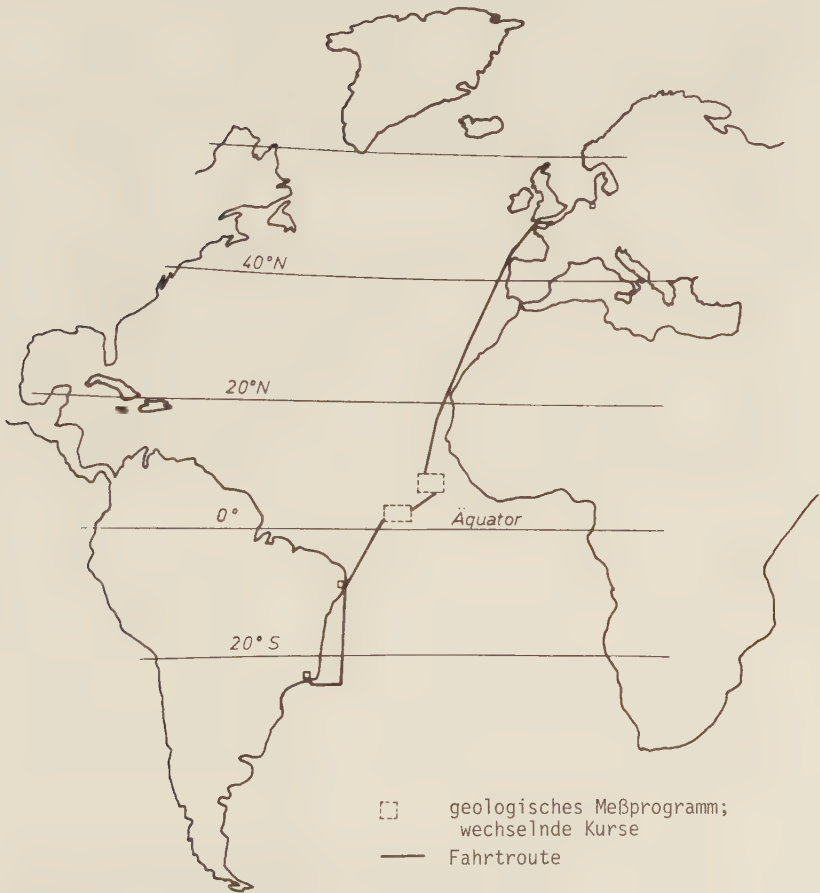
Die Gelegenheit, an einer Atlantiküberquerung ("ANTARKTIS 1", 1982/1983) mit dem Forschungsschiff POLARSTERN des Alfred-Wegner-Instituts, Bremerhaven, teilnehmen zu können, wurde genutzt, um die VCH-Konzentrationen in maritimer Reinluft mit der eigenen Meßapparatur zu untersuchen und mit Daten anderer Untersucher zu vergleichen.

Die etwa 6.300 sm lange Fahrtroute des Schiffes geht aus Abb. 4.5-1 (s. folgende Seite) hervor.

4.5.1 Konzentrationsprofile

Aufgrund der in den mittleren Breiten beider Hemisphären vorherrschenden Westwinde und der in den Passatregionen zu beobachtenden Ostwinde vollzieht sich eine Durchmischung der troposphärischen Luftmassen entlang der Breitengrade relativ rasch (in der Größenordnung von Tagen bis Wochen).

Abb. 4.5-1: Fahrtroute des Forschungsschiffes POLARSTERN
vom 25. März bis 23. April 1983
("ANTARKTIS 1" 3. Fahrtabschnitt)



In Abhängigkeit der geographischen Breite wurden daher auf der Atlantiküberquerung Konzentrationsprofile für 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlormethan und Tetrachlorethen aufgenommen.

Auf der Nordhemisphäre sind für die drei ausgewerteten Verbindungen Konzentrationsgradienten von niedrigen zu höheren Breiten erkennbar. Für das vergleichsweise kurzlebige C_2Cl_4 ist der Gradient erwartungsgemäß besonders stark ausgeprägt (Abb. 4.5.1-3).

Ähnliche Beobachtungen wurden auch von anderen Autoren gemacht (27, 75, 138).

Im Bereich der Inter-Tropischen-Convergenz-Zone (ITC)* sowie unter dem Einfluß von Sahara-Staub, der zwischen ca. 5° Nord und 11° Nord zu einer deutlichen Sichtverschlechterung und Staubablagerungen auf dem Schiff führte, wurden leicht erhöhte Werte für 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlormethan gemessen (vgl. Abb. 4.5.1-1 und -2). Südlich der ITC-Zone fällt dagegen ein extremes Konzentrationsminimum auf.

* Unter ITC-Zone versteht man den äquatornahen Bereich, in dem Nordost-Passat und Südost-Passat aufeinandertreffen und häufig Windstille und niederschlagsreiche Zonen erzeugen. Die Luftmassen steigen in diesem Gebiet nach oben, um wieder nach Norden bzw. Süden zurückzufließen. Dieser Effekt behindert im wesentlichen eine rasche Vermischung der beiden Hemisphären.

Abb. 4.5.1-1: 1,1,1-Trichlorethan-Untergrund in atlantischer Reinluft(1pptv = 5,55 ng/m³)

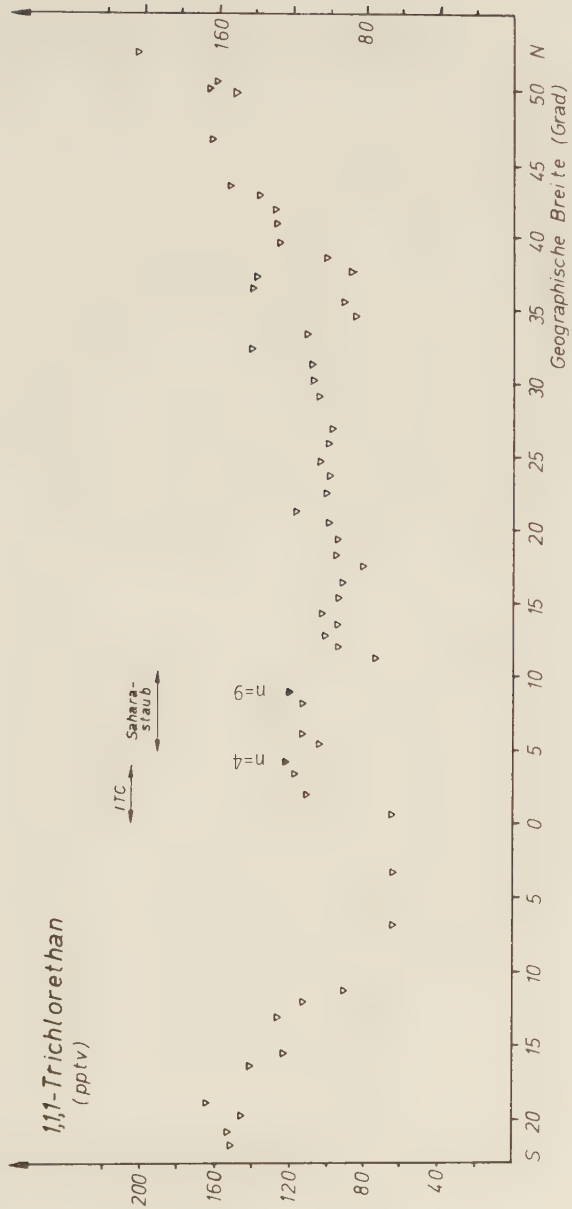


Abb. 4.5.1-2: Tetrachlormethan-Untergrund in atlantischer Reinluft (1pptv = 6,40 ng/m³)

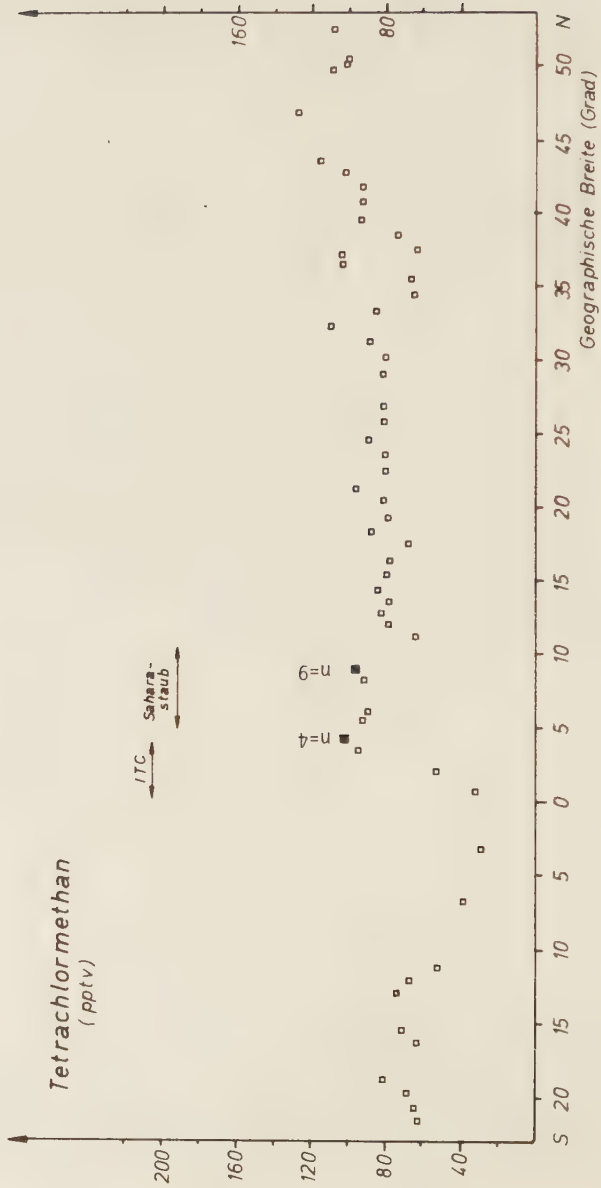
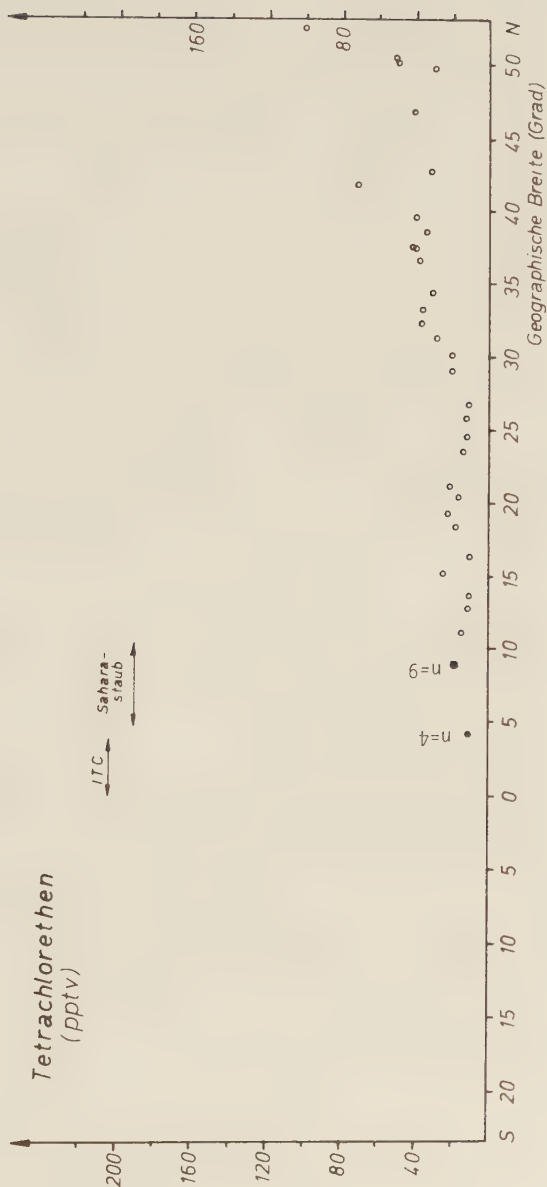


Abb. 4.5.1-3: Tetrachloorethen-Untergrund in atlantischer Reinluft/nördl. Hemisphäre
(1pptv = 6,90 ng/m³)



Für beide Erscheinungen konnte bisher keinerlei Erklärung gefunden werden.

1971/72 hat Lovelock (27) für Tetrachlormethan ebenfalls zwei auffällige Minima bei etwa 25° Nord und $25 - 35^{\circ}$ Süd festgestellt, für die er allerdings einen heterogen katalysierten Abbau in den Wüstenzonen dieser Breiten verantwortlich macht (vgl. 5.1.1).

Bis etwa 20° Süd stiegen dann die 1,1,1-Trichlorethan- und Tetrachlormethan-Konzentrationen wieder an, wobei 1,1,1-Trichlorethan sogar Werte um 160 ppt (= $0,89 \mu\text{g}/\text{m}^3$) annahm, die möglicherweise von Emissionen des südamerikanischen Kontinents herrühren könnten.

Derwent und Eggleton (6) diskutieren folgende Erklärung: "...die aufsteigenden Bewegungen der meridionalen Zirkulation nehmen halogenkohlenwasserstoffbeladene Luft von der Nordhemisphäre mit nach oben über die tropische Region hinaus in große Höhen und deponieren sie in mittleren Breiten der Südhemisphäre" (eigene Übersetzung).

Bedauerlicherweise liegen für den gesamten Fahrtabschnitt keinerlei aktuelle Informationen über Trajektorien der Luftmassen vor, da die Meteorologiestation an Bord des Schiffes während der Überfahrt nicht besetzt war.

Im Fall des Trichlormethans waren die Proben nicht eindeutig auszuwerten, da zum Teil erhebliche Kontaminationen festgestellt wurden, die vermutlich über die Aufarbeitung im bordeigenen Labor eingeschleppt wurden. (In diesem Labor wurden während des vorausgegangenen Fahrtabschnitts meeresbiologische Arbeiten ausgeführt, bei denen Trichlormethan als Stabilisator verwendet wurde.) Für Trichlormethan können daher keine eigenen Meßwerte angegeben werden.

Im Fall des Trichlorethens lagen die Konzentrationen - von einigen Konzentrationsspitzen im Ärmelkanal abgesehen - unterhalb der Nachweisgrenze von ca. 5 - 8 ppt. Dies stimmt mit den nach einer anderen Methode gleichzeitig an Bord durchgeführten Messungen weitgehend überein (139).

Südlich der ITC-Zone fielen die Tetrachlorethen-Konzentrationen auf das Blindwertniveau (ca. 3 ppt) ab, so daß hierfür nur Werte der Nordhemisphäre vorliegen.

4.5.2 Vergleich mit Literaturwerten

Aus den dargestellten Profilen errechnen sich folgende mittlere Untergrundkonzentrationen der einzelnen Hemisphären (Tab. 4.5.2-1)

VCH	Nordhemisphäre 52° N - 0° (ppt)	Südhemisphäre 0° - 22° S (ppt)	Umrechnungs- faktor µg/m ³ : ppt
CH ₃ CCl ₃	115,2 ± 27,2 (N = 46)	122,0 ± 35,0 (N = 11)	5,55: 1.000
CCl ₄	87,0 ± 17,2 (N = 46)	61,1 ± 15,9 (N = 11)	6,40: 1.000
C ₂ Cl ₄	27,6 ± 17,6 (N = 33)	(keine Meßwerte)	6,90: 1.000

Tab. 4.5.2-1: VCH-Untergrundkonzentrationen; arithmetische Mittelwerte und Standardabweichungen der eigenen Messungen vom März/April 1983

Der relativ große Unterschied zwischen Nord- und Südhemisphäre beim Tetrachlormethan ist durch das oben beschriebene ausgeprägte Minimum südlich des Äquators begründet, daß allerdings nur durch drei Meßwerte repräsentiert wird (vgl. Abb. 4.5.1-2).

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß gerade in diesem Breitenbereich (7° Süd bis 4° Nord) zum gleichen Zeitpunkt relativ hohe Konzentrationen von Dimethylsulfid (CH_3SCH_3) in der Luft gemessen wurden, die nicht mit entsprechend hohen Konzentrationen im Meerwasser korrespondierten (140).

In der Literatur sind von verschiedenen Autoren Messungen von VCH in Reinluftgebieten beschrieben. Tab. 4.5.2-2a u. -b gibt einen Überblick.

Selbst unter Berücksichtigung eines steigenden Trends der VCH-Untergrundkonzentrationen weisen die in der Zeit von 1971 - 1980 von anderen Autoren gemessenen Werte zum Teil erhebliche Schwankungen auf. In einem Ringversuch, an dem 19 Labors beteiligt waren, wurden bei der 1,1,1-Trichlorethan-Analyse einer geteilten Luftprobe Abweichungen von $21,3 \pm 7,5\%$ ermittelt (137).

Die Übereinstimmung der eigenen Messungen mit den Literaturwerten ist für 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorethan zufriedenstellend (vgl. Tab. 4.5.2-1 und -2).

VCH	Zeitpunkt d. Probenahme	Konzentration in der Troposphäre (ppt) Nordhemisphäre	Südhemisphäre	Referenz
CCl ₄	1971/72	79 - 46 (50° N - 63° S)	46 - 63	Lovelock et al. (5)
	Nov./Dez. 1972	75 ± 8 (15° N - 80° S ; Pazifik)		Wilkniss et al. (141)
	Okt. 1973	137,6 ± 14,7 (Nordatlantik)	-	Lovelock (29)
	1974/75	120 ± 15 (46° N; USA)	-	Grimsrud/ Rasmussen (38)
	1974/75	110,9 ± 10,7 (Irland)	68,9 ± 3,7 (Südafrika)	Cox et al. (7)
	Mai 1976	113,9 ± 6,5 (37° N; 2.360 m, USA)	-	Singh et al. (10)
	Ende 1977	122	119	Hanst (142)
	1980 (?)	102 (35° N)	-	Penkett (143)
CH ₃ CCl ₃	Okt. 1973	75,1 ± 9,2 (Nordatlantik)	-	Lovelock (29)
	1974/75	100 ± 15 (46° N; USA)	-	Grimsrud/ Rasmussen (38)
	1974/75	64,8 ± 17,2 (Irland)	24,4 ± 2,8 (Südafrika)	Cox et al. (7)
	Mai 1976	98,8 ± 9,7 (37° N; 2.360 m, USA)	-	Singh et al. (10)
	Ende 1977	113	77	Hanst (142)
	Jan. 1978	94,6 ± 4 (55 - 130° N)	65,2 ± 1,3 (16 - 53° S)	Makide/Rowland (75)
	1978	117 ± 4 (70° N - 60° S)	90 ± 3	Rasmussen/ Khalil (138)
	1979/80	180 - 70 (30° N - 40° S; Pazifik)		Kazakow et al. (33)
	1979/80	130 (70° N - 90° S)	99	Rasmussen/ Khalil (144)

Tab. 4.5.2-2a: Troposphärische Untergrund-Konzentrationen von Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan aus der Literatur

VCH	Zeitpunkt d. Probenahme	Konzentration in der Troposphäre (ppt) Nordhemisphäre	Südhemisphäre	Referenz
C_2Cl_4	Okt. 1973	21,3 + 3,3 (Nordatlantik)	-	Lovelock (29)
	1974/75	27,6 ± 9,3 (Irland)	-	Cox et al. (7)
	1974/75	20 ± 10 (46° N; USA)	-	Grimsrud/ Rasmussen (38)
	Mai 1976	30,7 ± 10,5 (37° N; 2.360 m, USA)	-	Singh et al. (10)
	Ende 1977	40	12	Hanst (142)
	1978	56 ± 11 (70° N - 60° S)	14 ± 4	Rasmussen/ Khalil (138)
$CHCl_3$	Okt. 1973	18,9 + 14,7 (Nordatlantik)	-	Lovelock (29)
	1974/75	26,5 + 7,7 (Irland)	< 3 (Südafrika)	Cox et al. (7)
	Mai 1976	17,1 ± 2,7 (37° N; 2.360 m, USA)	-	Singh et al. (10)
	1978	29 ± 7	29 ± 4	Rasmussen/ Khalil (138)
C_2HCl_3	1974/75	< 5 (46° N, USA)	-	Grimsrud/ Rasmussen (38)
	1974/75	15 + 12,1 (Irland)	15 ± 1,2 (Südafrika)	Cox et al. (7)
	Mai 1976	15,6 ± 2,5 (37° N; 2.360 m, USA)	-	Singh et al. (10)
	1980 (?)	6,0 + 4,7 (35° N)	-	Penkett (143)

Tab. 4.5.2-2b: Troposphärische Untergrundkonzentrationen von Tetrachlorethen, Trichlormethan und Trichlorethen aus der Literatur

Beim CCl_4 fallen die eigenen Meßwerte jedoch vergleichsweise niedrig aus. Obwohl eine Begründung hierfür zur Zeit nicht gegeben werden kann, ist anzunehmen, daß es sich dabei möglicherweise um einen systematischen Fehler handelt.

Doch auch die (als renomiert geltende) Arbeitsgruppe um J.P. Crutzen (145) gibt für Tetrachlormethan Untergrundkonzentrationen (65 ppt für 1976) an, die deutlich unter den Werten der meisten anderen Autoren liegen (10, 29, 38, 39).

Die mittleren VCH-Immissionskonzentrationen im Bremer Stadtgebiet lagen mit Ausnahme des Tetrachlormethans aufgrund der Nähe bestimmter Emissionsquellen deutlich oberhalb der in emissionsfernen Reinluftgebieten anzutreffenden Untergrundkonzentrationen (Tab. 4.5.2-3).

Mögliche Ursachen für die vergleichsweise niedrigen CCl_4 -Konzentrationen in Bremen werden unter 5.1.1 diskutiert.

	CHCl_3	CCl_4	CH_3CCl_3	C_2HCl_3	C_2Cl_4
	$(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{3)}$				
Bremen	0,27	0,41	2,35	0,80	3,36
Untergrund (Nordhemisphäre)	0,14 ¹⁾	0,56	0,64	0,03 ²⁾	0,19
Anteil d. Untergrunds an der Immission	52%	(136%) ⁴⁾	27%	4%	6%

Tab. 4.5.2-3: Mittlere VCH-Immissionskonzentrationen im Bremer Stadtgebiet und VCH-Untergrundkonzentrationen der Nordhemisphäre (nach Tab. 4.5.2-1, 4.5.2-2 und 4.1.3-7)

1) (138)

2) (143)

3) Umrechnungsfaktoren von $\mu\text{g}/\text{m}^3$ auf ppt (s. Anhang)

4) gemessener Reinluftuntergrund höher als Immission in Bremen

5

ABSCHLIESSENDE BETRACHTUNGEN

5.1

Anreicherung und Abbau von VCH in der Atmosphäre

Die untersuchten 5-chlorierten C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffe (VCH) werden global in einer Größenordnung von 3 Mio. t jährlich - überwiegend in die Atmosphäre - emittiert.

Während für Trichlormethan auch eine natürliche, d.h. biogene Entstehung diskutiert wird (10), ist der ausnahmslos anthropogene Ursprung der übrigen vier Verbindungen unstrittig.

Entsprechend der Lebensdauer der einzelnen Verbindungen stellt sich nach ihrer Emission ein globales Fließgleichgewicht ein zwischen nördlicher und südlicher Troposphäre einerseits und Hydrosphäre sowie angrenzender Stratosphäre (als einer der Senken) anderseits (Abb. 5.1-1).

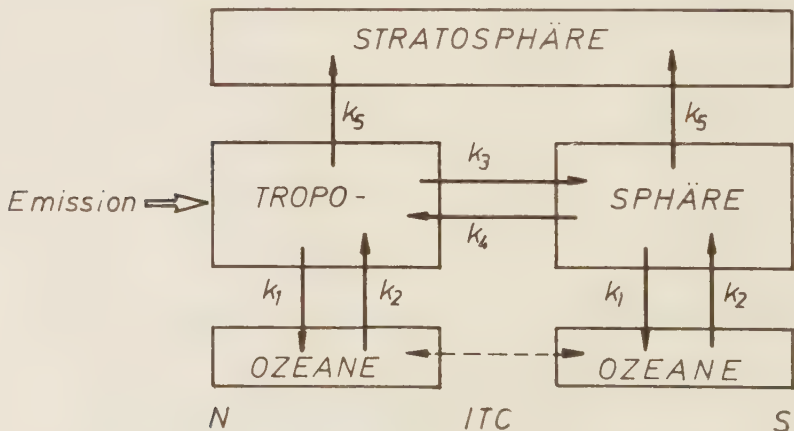


Abb. 5.1-1: Schematische Darstellung der Fluidkompartimente der Erde mit den als Pfeile symbolisierten Austauschrichtungen und den entsprechenden Austauschkonstanten k_i (nach 17).
Der troposphärische Abbau einiger VCH ist in dieser Darstellung nicht berücksichtigt.

Auf der Grundlage dieses dynamischen Modells ergibt sich folgendes Bild. Durch die verstärkten Emissionen auf der nördlichen Halbkugel entsteht ein Konzentrationsgradient zwischen beiden Hemisphären. Der interhemisphärische Austausch vollzieht sich mit einer Rate von $k_3 = 0,9 \text{ a}^{-1}$, d.h. die Luftmassen beider Hemisphären haben sich erst nach $\tau = 1/k_3 = 406 \text{ d}$ bis auf 1/e-Fraktion ausgetauscht (17, 146). Der Übergang zur Stratosphäre vollzieht sich noch langsamer: $k_5 = 0,03 \text{ a}^{-1}$ (17) bzw. $0,017 \text{ a}^{-1}$ (39). Das heißt etwa 2 - 3% der langlebigen (ein troposphärischer Abbau ist hierbei unberücksichtigt gelassen!) VCH gelangen jährlich durch die Tropopause in die darüberliegende atmosphärische Schicht (147). Hieraus wird klar, daß nur die unter Troposphärenbedingungen langlebigen Spezies einen nennenswerten Beitrag zum Abbau des stratosphärischen Ozons leisten können.

Das Gleichgewicht zwischen Troposphäre und Hydrosphäre liegt bei den lipophilen VCH auf der Seite der Atmosphäre (148, 49). Die vom Regen ausgewaschenen oder direkt in die Hydrosphäre emittierten VCH diffundieren schneller von der Wasserphase in die Gasphase als umgekehrt. Neely (17) gibt aufgrund theoretischer Überlegungen z.B. für Tetrachlormethan eine Gleichgewichtskonstante von $K = k_2/k_1 = 20$ an (vgl. Abb. 5.1-1). Dennoch werden von verschiedenen Autoren die Ozeane als Senke für Tetrachlormethan diskutiert (5, 7, 39, 146). Der hydrolytische Abbau von VCH vollzieht sich in der Hydrosphäre langsamer als in der Atmosphäre (3, 25, 49, 149). Eine Anreicherung in der Troposphäre wird somit dann zu beobachten sein, wenn die Emissionen größer sind als die Summe aller Senken.

5.1.1 Tetrachlormethan (CCl_4)

Insbesondere für das unter troposphärischen Bedingungen langlebige Tetrachlormethan ist in den letzten Jahren auf der Basis von Untergrundmessungen eine stetige Zunahme in der Troposphäre festgestellt worden.

Obwohl die größten CCl_4 -Emissionen in den 40er Jahren zu verzeichnen waren (Anwendung in Chemischreinigungen und als Lösemittel; (39)) und seitdem stark zurückgegangen sind (von 1940 - 1972 Rückgang der Emission von 84% auf 7% (25)), steigt die Konzentration in der Troposphäre weiter an. Die globale Zunahme wird auf 1,4% (150) bis 3,2% (25) pro Jahr geschätzt. Pack, Lovelock et al. (135) unterscheiden bei ihren Schätzungen zwischen beiden Hemisphären. Sie schätzen den troposphärischen CCl_4 -Anstieg in der Nordhemisphäre auf jährlich 10,5% und auf 2,2% in der Südhemisphäre.

Neben direkten Emissionen diskutieren Lovelock et al. (5) die Gasphasenreaktion biogenen Methans mit Chlorid als eine mögliche CCl_4 -Quelle.

Der überwiegende Teil des atmosphärischen Tetrachlormethans dürfte aber durch den Abbau des in großem Umfang emittierten Tetrachlorethens entstehen (26, 28, 39).

Der photolytische C_2Cl_4 -Abbau zu CCl_4 wurde in Laborexperimenten nachgewiesen (26, 28).

Abb. 5.1.1-1 gibt einen Überblick über die Komplexität der Gasphasenreaktionen bei denen aus 100 Gew.% C_2Cl_4 ca. 6 - 9 Gew.% CCl_4 und 70 - 85 Gew.% Phosgen (Cl_2CO) entstehen (26).

Während das hochtoxische Phosgen in erster Linie durch Hydrolyse und Reaktion mit Ammoniak (NH_3) sowie Auswaschung durch Regen wieder aus der Troposphäre entfernt wird (30), ist CCl_4 gegenüber troposphärischen Eliminationsprozessen weitgehend inert (5, 7, 30, 39). Die troposphärische Lebensdauer wird auf über 330 Jahre geschätzt (7). Auch die bereits genannte ozeanische Senke dürfte eher mit der - wenn auch relativ schwachen - Löslichkeit als dem

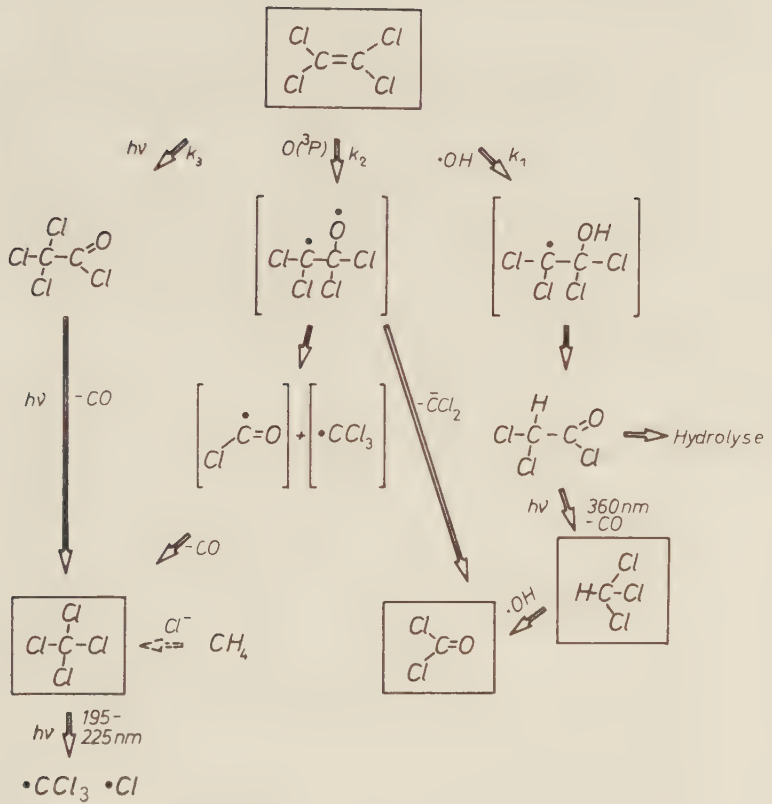


Abb. 5.1.1-1: Abbau von Tetrachlorethen in der Atmosphäre
 $k_1 \approx 10 \cdot k_2$ (28)
 $k_1 \gg k_3$ (8)

hydrolytischen Abbau des CCl_4 zu erklären sein, denn die Halbwertszeit bezüglich Hydrolyse wird (unabhängig vom pH-Wert) auf 70.000 Jahre geschätzt (nach 25).

Ähnlich den äußerst langlebigen CCl_4 -analogen FCKW Difluordichlormethan (F 12) und Monofluortrichlormethan (F 11) kommt auch für CCl_4 in erster Linie der photolytische Abbau in der Stratosphäre nach Durchdringung der Tropopause in Betracht. Wurde in der Vergangenheit im wesentlichen den FCKW eine schädigende Wirkung auf den stratosphärischen Ozongürtel zugeschrieben (22), so wird seit einigen Jahren das CCl_4 sogar als eine der stärksten stratosphärischen Cl-Quellen angesehen (27, 38, 39, 145).

Ausgehend von einer 6 - 9%igen CCl_4 -Ausbeute bezüglich des troposphärischen C_2Cl_4 -Abbaus (26) und einer weltweiten C_2Cl_4 -Emission von jährlich ca. 1 Mio. t (3) gelangt man zu einer sekundären CCl_4 -Emission von 60 - 90.000 Jahrestonnen - im wesentlichen in die nördliche Troposphäre (da dort die Emissionsquellen des vergleichsweise kurzlebigen C_2Cl_4 lokalisiert sind).

Dies würde ohne Berücksichtigung von Abbau- und Verteilungsprozessen einer jährlichen Immissionszunahme in der nördlichen Troposphäre von etwa 3,8 - 5,6 ppt entsprechen (Berechnung s. Anhang). Die von anderen Autoren angegebene Immissionszunahme liegt in der gleichen Größenordnung (25, 135).

Diese Überschlagsrechnung zeigt, daß der indirekte sekundäre CCl_4 -Eintrag in die Atmosphäre als Folge hoher C_2Cl_4 -Emissionen die Hauptursache für die troposphärische Anreicherung darstellt. Direkte Emissionen spielen eine untergeordnete Rolle.

Da der Zeitraum für die Einstellung eines globalen Gleichgewichts von CCl_4 klein ist gegenüber seiner gesamtatmosphärischen Lebensdauer, die auf 30 - 100 Jahre geschätzt

wird (nach 25), sollte nur ein geringfügiger Konzentrationsgradient zwischen den Hemisphären registrierbar sein ((151) vgl. Tab. 4.5.2-2).

Der stratosphärische Abbau von CCl_4 wird auf 1,7 - 3% jährlich geschätzt (17, 39).

Unter UV-Strahlung findet eine homolytische Spaltung der C-Cl-Bindung unter Bildung zweier radikalischer Bruchstücke (Cl und CCl_3) statt. Das Cl-Radikal kann nach



am Ozonabbau teilnehmen.

Neben dieser homogenen Gasphasenreaktion kommt zusätzlich ein heterogen katalysierter CCl_4 -Abbau auch in der Troposphäre in Betracht (27, 152, 153). In Laborversuchen wurde gezeigt, daß an festen Oberflächen adsorbiertes CCl_4 auch unter Bestrahlung mit Licht längerer Wellenlänge ($\lambda > 290 \text{ nm}$) einem photolytischen Abbau unterliegt (153), wobei Feuchtigkeit einen hemmenden Einfluß ausübt.

Einer Prognose der National Academy of Sciences der USA aus dem Jahre 1979 (nach 154) zufolge stellt auch der troposphärische Abbau des persistenten CCl_4 -analogen CFC_3 (F 11) über heterogen katalysierte Prozesse eine nicht unwesentliche Senke neben dem stratophärischen Aufbau dar. Als Reaktionsprodukt wird das Haloform CHFC_3 angesehen, das nicht direkt emittiert wird, und das in Harwell (England) im Durchschnitt in Konzentrationen von 1,6 ppt nachgewiesen wurde, in Reinluftgebieten dagegen nicht über der Nachweisgrenze von 0,05 ppt (154).

Im Gegensatz dazu berichten russische Autoren (155) von einer heterogen katalysierten (Al_2O_3) Disproportionierung



bei der CCl_4 entsteht.

Den eigenen Messungen zufolge liegt die CCl_4 -Konzentration in atlantischer Reinluft (Nordhemisphäre, 1983) im arithmetischen Mittel erstaunlicherweise über dem Bremer Wert von 1981/82 (Tab. 4.5.2-3). Auch unter Einbeziehung einer jährlichen CCl_4 -Zunahme von ca. 3 - 5% verändert sich dieses Bild nicht.

Mit Hilfe des t-Tests wurde die Verschiedenheit der beiden Stichprobenmittelwerte abgesichert (s. Anhang).

Neben denkbaren systematischen Fehlern (z.B. unterschiedliche Standardmischungen bei der GC-Analyse) kommen daher möglicherweise verstärkte heterogene Abbaureaktionen in aerosolbeladener Stadtluft in Betracht. Der Einfluß der Partikelgröße auf die Abbaugeschwindigkeit des CCl_4 wurde bislang nicht systematisch untersucht (156).

Auch Bauer fand 1978 vergleichsweise niedrige CCl_4 -Konzentrationen vor. Während in der Literatur für 1978 (vgl. Tab. 4.5.2-2) Hintergrundkonzentrationen von über $0,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 100 ppt) angegeben sind, wurden im Gebiet um Bochum bei der Aufnahme eines Tagesgangs ein Grundlevel von unter $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen (15).

Selbst im extrem smogbelasteten Los Angeles fanden Singh et al. (10) nur um 20% höhere CCl_4 -Konzentrationen vor als in Reinluftgebieten. Lovelock (27) deutet die von ihm auf einer Atlantikpassage 1971/72 beobachteten CCl_4 -Minima in den mittleren Breiten der Nord- und Südhemisphäre ebenfalls als heterogen katalysierte Abbaureaktionen an den großen Wüstengebieten dieser Breiten.

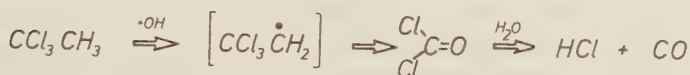
Die eigenen Messungen zeigten allerdings gerade während der Einwirkungen von Saharastaub leicht erhöhte CCl_4 -Werte (s. Abb. 4.5.1-2).

Immerhin könnte bei Abwesenheit lokaler Emissionen der heterogen katalysierte Abbau eine mögliche Erklärung für die relativ niedrigen Bremer CCl_4 -Werte darstellen. Diese These würde durch die für CCl_4 festgestellte negative Korrelation zwischen Immissionskonzentration und Temperatur gestützt (Abb. 4.1.4.3-3).

5.1.2 1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3)

Ersetzt man ein Chloratom des CCl_4 durch eine Methylgruppe, so erhält man das 1,1,1-Trichlorethan oder Methylchloroform. Die strukturelle Verwandtschaft mit dem Tetrachlormethan bzw. Trichlormethan läßt ähnliche Eigenschaften wie jene beiden Verbindungen vermuten.

Die Lebensdauer in der Troposphäre ist gegenüber der des CCl_4 allerdings erheblich kürzer, da photochemisch induzierte Abbaureaktionen hier eine wesentlich größere Rolle spielen (6, 31, 32). Neben der direkten Photolyse ist der Abbau mit reaktiven Spezies - vor allem mit OH-Radikalen unter H-Abstraktion - die wesentliche Senke.



Die Lebensdauer in der Atmosphäre wurde früher unterbewertet (7, 27). Sie wird heute auf 5 - 10 Jahre geschätzt (6, 75, 142, 144). Aufgrund von Langzeitmessungen wurde auch beim 1,1,1-Trichlorethan eine Anreicherung in der Atmosphäre festgestellt (136, 157, 158), die im globalen Mittel auf über 12%/Jahr geschätzt wird (35, 136, 158).

Diese im Gegensatz zum CCl_4 auf direkte Emissionen zurückzuführende Immissionszunahme zeigt, daß die Senken (in erster Linie durch radikalischen Abbau mittels OH)

geringer einzuschätzen sind (159) als früher angenommen wurde (7).

Etwa 9 - 12% des troposphärischen 1,1,1-Trichlorethans erreichen aufgrund der immer noch relativ großen Lebensdauer die Stratosphäre (6, 10) und tragen somit zur Ozonreduktion bei.

Crutzen und Mitarbeiter (145) quantifizieren die bis 1978 durch flüchtige Halogenkohlenwasserstoffe bewirkte Ozonzerstörung auf insgesamt 2,5%.

CH_3Cl (biogen)	1,0%
$\text{CFCl}_3 + \text{CF}_2\text{Cl}_2$ (anthropogen)	0,8%
CCl_4 (anthropogen)	0,5%
CH_3CCl_3 (anthropogen)	0,2%
Summe	2,5%

Tab. 5.1.2-1: Anteile verschiedener VHH an der Gesamtreduktion der Ozonschicht bis 1978 (145)

Bei verschiedenen Autoren wird betont, daß angesichts eines wachsenden Einsatzes von 1,1,1-Trichlorethan (96, 97) als Ersatzstoff für Trichlorethen mit möglichen Beeinträchtigungen der Ozonosphäre sowie auch des Wärmehaushalts der Troposphäre zu rechnen sei (6, 33, 137, 144, 145).

Neben der genannten Photoreaktivität in der Stratosphäre verstärkt 1,1,1-Trichlorethan - ähnlich dem Kohlendioxid - nämlich den "Glashauseffekt". Obwohl dies für andere VCH auch gilt, sei das 1,1,1-Trichlorethan aufgrund zunehmender Emissionen und seiner vergleichsweise langen Lebensdauer besonders hervorgehoben.

Aufgrund der Anwendung für industrielle Zwecke sind die Emissionsquellen im wesentlichen nördlich des 30. Breitengrades in der Nordhemisphäre gelegen (33, 158).

Erwartungsgemäß stellt sich ein Konzentrationsgradient zwischen beiden Hemisphären ein, der umso größer ist, je höher die Emissionsrate in der Nordhemisphäre und je kürzer die Lebensdauer ist (6). Die Konzentrationsprofile in der Literatur weisen ähnlich wie beim Tetrachlormethan auch hier zum Teil erhebliche Differenzen auf (33, 75, 138; vgl. Tab. 4.5.2-2). Das Konzentrationsverhältnis zwischen Nord- und Südhemisphäre dürfte zwischen 1,8 (158) und 1,4 (33, 75) betragen.

Aus den eigenen Messungen (vgl. 4.5.2) errechnet sich dagegen ein Konzentrationsverhältnis zwischen Nord- und Südhemisphäre von < 1 .

Dies erklärt sich wohl im wesentlichen daraus, daß in der Südhemisphäre nur wenige eigene Messungen durchgeführt wurden (nur nördlich des 22. Breitengrads) und die Messungen wahrscheinlich durch Emissionen des südamerikanischen Kontinents oder andere nicht näher identifizierte Kontaminationsquellen beeinträchtigt wurden.

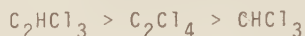
5.1.3 Trichlorethen (C_2HCl_3), Tetrachlorethen (C_2Cl_4) und Trichlormethan ($CHCl_3$)

Die übrigen VCH, besonders aber die olefinischen Verbindungen Trichlorethen und Tetrachlorethen, besitzen eine erhöhte Reaktivität gegenüber OH-Radikalen. Für Tetrachlorethen ist dies im Zusammenhang mit dem Abbau zu Tetrachlormethan (vgl. 5.1.1) bereits oben diskutiert worden.

Trichlorethen, dessen Anwendung rückläufig ist, nimmt aufgrund seiner hohen Reaktivität teil an der Bildung von Photosmog ("Los Angeles Smog") (nach 30). Ebenso wie beim Tetrachlorethen entstehen hier als Reaktionsprodukte Di- und Trichloracetylchloride sowie Phosgen (6, 8, 25, 30, 65).

Phosgen entsteht auch beim Abbau von Trichlormethan (3) und wird allgemein in Stadtgebieten in erhöhten Konzentrationen angetroffen (25).

Die atmosphärische Reaktivität nimmt in der Reihenfolge



ab. Die Lebensdauern nehmen in umgekehrter Folge entsprechend zu (Tab. 5.1.3-1).

	Lebensdauer in Tagen	
	rechnerisch	Laborversuch (3)
C_2HCl_3	15 (6); 7 (75)	42
C_2Cl_4	146 (6,75)	84
CHCl_3	365 (6); 256 (75)	16

Tab. 5.1.3-1: Atmosphärische Lebensdauern von C_2HCl_3 , C_2Cl_4 und CHCl_3

Die eigenen Reinluftmessungen bezüglich Tetrachlorethen (vgl. Abb. 4.5.1-3) lassen eine relativ starke Abnahme der Meßwerte zwischen 53⁰Nord und der ITC-Zone in der Nähe des Äquators erkennen. Dieses Konzentrationsprofil erklärt die im Vergleich zu Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan deutlich verkürzte Lebensdauer des Tetrachlorethens.

Werden Trichlorethen und Tetrachlorethen direkt in die Atmosphäre emittiert, so kommen beim Trichlormethan - abgesehen von minimalen Direktemissionen - in erster Linie Sekundärquellen in Betracht: Trichlormethan entsteht in großem Umfang bei Chlorungsprozessen (Papierbleichung, Abwasser-, Trinkwasser- und Badewasserchlorung) durch die Haloform-Reaktion (8, 11, 12).

Der Chlorverbrauch allein für die Papierherstellung betrug in den USA 1974 ca. 1,78 Mio. Tonnen (Literatur (94) von 1978).

Eine Haloformausbeute bei Chlorungsreaktionen von ca. 6%, bezogen auf Cl_2 , würde ausreichen, um die Trichlormethan-Immission auf globaler Ebene zu erklären (8). Ferner entsteht Trichlormethan beim atmosphärischen Abbau von Tetrachlorethen (8) und möglicherweise auch durch biogene Prozesse (10).

5.2 Belastung des Menschen mit VCH

Eine Abschätzung der effektiven Belastung des Menschen mit VCH, ausgehend von Immissionsdaten der Außenluft, erscheint wenig aussichtsreich.

Der Mensch in der Industriegesellschaft verbringt nur noch den geringsten Teil des Tages im Freien. Die überwiegende Zeit lebt und arbeitet er in geschlossenen Innenräumen. Wie unter anderem auch in dieser Arbeit oben gezeigt wurde, liegen aber die Schadstoffkonzentrationen in Innen- bzw. Arbeitsräumen häufig - um Zehnerpotenzen - über denen der Umgebungsluft (160 - 163).

Da die Belastungsmuster stark mit der Art des Arbeitsplatzes sowie vergleichbarer Tätigkeitsfelder (beispielsweise im Heimwerkerbereich) variieren, erscheint die Angabe eines Durchschnittswertes für die Belastung der Gesamtbevölkerung unrealistisch und wird daher hier nicht abgeschätzt.

Selbst wenn nur Außenkonzentrationen zugrunde gelegt werden, kommt dem inhalativen Belastungspfad im Vergleich zur Ingestion durchschnittlich belasteter Lebensmittel und Trinkwässer die größte Priorität zu (124, 164).

Dies gilt allerdings nur bedingt für Trichlormethan, das zum Teil in relativ hohen Konzentrationen in gechlortem Trinkwasser vorkommt. Insgesamt läßt aber das Gewicht der inhalativen Noxen angesichts hoher arbeitsplatzbedingter VCH-Expositionen die ingestive VCH-Noxe weniger bedeutsam erscheinen.

Es ist zu berücksichtigen, daß allein die Angabe der Dosis für eine Belastungsabschätzung nicht ausreicht, da die Resorptionsrate vom Belastungspfad (Aufnahme über den Atemweg, über den Verdauungstrakt oder über die Haut) abhängt und bei Ingestion zusätzlich von der Matrix, also der stofflichen Umgebung (z.B. Wasser, Lebensmittel o.ä.) des Schadstoffs (165).

Bisher unzureichend geklärt ist die Frage, ob die inhalative Belastung linear mit der Konzentration in der Atemluft ansteigt, ob also eine Exposition gegenüber einer VCH-Konzentration von z.B. 10 ppm (MAK-Wert-Bereich) im Vergleich zu einer Exposition von 10 ppb (Außenluftbereich) tatsächlich zu einer 100fachen höheren Belastung des Organismus führt.

Arbeiten verschiedener Autoren deuten darauf hin, daß hier nicht von einem linearen Zusammenhang auszugehen ist (166 - 169). Ein nicht lineares Dosis-Wirkungs-Konzept liegt auch den amerikanischen "ceiling"-Konzentrationen zugrunde (vgl. 5.5).

Im Bereich der relativ hohen zugelassenen MAK-Werte ist die Kinetik der Aufnahme, Retention und Exkretion im Versuch mit Labortieren und mit "Freiwilligen" relativ gut untersucht (164, 167, 169 - 175).

Ein Teil der jeweils aufgenommenen Substanzmenge wird über die Lungen wieder abgeatmet, wobei sich nach einiger Zeit (Stunden) ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Inhalations- und Expirationskonzentration einstellt (176). Der nicht wieder abgeatmete Teil verbleibt im Körper. Nur ein Teil hiervon wird im Fettgewebe, Blut und anderen Kompartimenten gespeichert, der verbleibende Rest wird in der Leber metabolisiert und zum größten Teil über Niere und Darm ausgeschieden (Abb. 5.2-1).

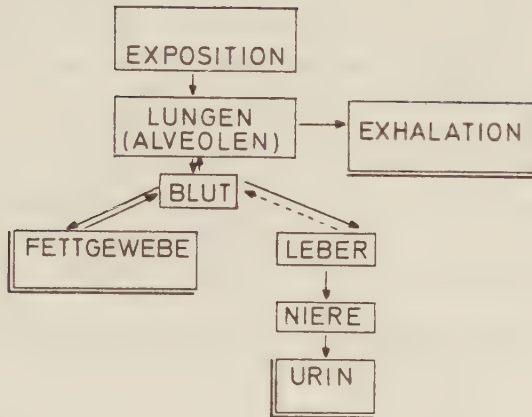


Abb. 5.2.-1: Schematische Darstellung der VCH-Aufnahme, -Retention und -Exkretion

Die limitierenden Faktoren bezüglich der Aufnahme der verschiedenen VCH ergeben sich einerseits aus ihrer Fähigkeit (Lipid-Charakter), die Alveolarmembran zu durchdringen (173), andererseits aus ihrer Löslichkeit im Blut und der Metabolisierungsrate (171).

Außer für Tetrachlormethan, für das keine Humandaten vorlagen, sind die aus der Literatur zugänglichen Daten über Aufnahme, Expiration und Metabolisierung der VCH in Tab. 5.2-2 zusammengefaßt. Die Metabolisierungsrate für 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorethen ist im Vergleich zu Trichlormethan und Trichlorethen gering. Dies dürfte ein Grund dafür sein, daß Trichlorethen als Entfettungs- und Lösemittel im gewerblichen Bereich zunehmend von 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorethen verdrängt wird.

Verbleib der VCH	CHCl_3	CH_3CCl_3	C_2HCl_3	C_2Cl_4
Aufnahme (%)	50 - 80 ^a	30 - 38	55 - 60	39
Exkretion über die Lunge nach Beendigung d. Exposition (%)	18 - 68	31	6 - 20	37
Metabolisierung (%)	50	1,6	37	0,8
Metabolit	CO_2	TCA, TCE	TCA, TCE	TCA
Literatur	(167, 169)	(170, 171 ^b , 177)	(170, 171 ^b , 174)	(171 ^b , 178)

Tab. 5.2-2: Aufnahme, Exkretion und Metabolisierung von VCH beim Menschen in % der Inhalation im Konzentrationsbereich $10 - 10^3$ ppm

(TCA = Trichloressigsäure, TCE = Trichlorethanol)

^a orale CHCl_3 -Exposition

^b Prozent-Werte umgerechnet, da Originaldaten auf Aufnahme bezogen waren.

5.3 Toxikologie von VCH im engeren Sinne

Die Toxikologie der VCH ist in der Vergangenheit in verschiedenen zum Teil sehr ausführlichen Übersichtsartikeln dargestellt und kritisch untersucht worden (9, 15, 40, 41, 44, 110, 169, 180, 181). Mit den beschriebenen VCH (CHCl_3 , CCl_4 , CH_3CCl_3 , C_2HCl_3 und C_2Cl_4) werden toxische Wirkungen wie Schäden des Zentralnervensystems, der Leber und Niere, Reizung der Schleimhäute sowie Kontaktdermatitis, Kopfschmerzen, Abgeschlagenheit, Schlafstörungen und Alkoholintoleranz in Verbindung gebracht.

Im Rahmen dieser Arbeit soll an dieser Stelle daher nur zusammenfassend auf die toxikologische Bedeutung der untersuchten VCH eingegangen werden.

Akute toxische Wirkungen der VCH kommen abgesehen von wenigen dokumentierten tödlichen Vergiftungsfällen (182 - 184) und von extrem hoch belasteten Arbeitsplätzen weniger in Betracht als Langzeiteffekte bei chronischer Belastung im unteren Konzentrationsbereich.

Mit Zellkultur-Tests, Versuchen an Labortieren und teilweise auch epidemiologischen Untersuchungen bestimmter Bevölkerungsgruppen wurden die Effekte einer chronischen VCH-Belastung untersucht.

Die Ergebnisse sind in Tab. 5.3-1 zusammengestellt.

	CHCl_3	CCl_4	CH_3CCl_3	C_2HCl_3	C_2Cl_4
mutagen (Zelltest)	+	+	+	+	+
karzinogen (Tier)	++	++	//	+	+
karzinogen (Mensch)	+	++	- ^b	+	(+)
embryotoxisch/ teratogen	+	+	+ ^a	-	-

Tab. 5.3-1: Übersicht über die mutagenen, karzinogenen und embryotoxischen/teratogenen Eigenschaften von 5 VCH (nach (186))

^a Elovaara et al. (48)

^b Kramer et al. (185)

// = nicht ausreichend untersucht

- = negativ

(+) = unsicher

+ = verdächtig

++ = hinreichend abgesichert

Die Übertragbarkeit von Tierversuchsdaten auf den Menschen einerseits sowie die Extrapolation von versuchsbedingten höheren Dosen auf niedrigere Dosen andererseits werden allgemein als Probleme angesehen (187 - 190), welche prinzipiell kaum gelöst werden können.

Meist unberücksichtigt bleibt außerdem, daß die Real-situation sich von der Versuchssituation im Labor stark unterscheidet, da realistisch stets mit einer Exposition gegenüber multipler Noxen zu rechnen ist. Es ist unmöglich, alle kombinierbaren Noxen auf eventuelle synergistische - gemeint sind: sich potenzierende - Wirkungen hin zu prüfen.

Der Vorsitzende der DFG-Senatskommission (zur Festlegung der MAK-Werte), D. Henschler, äußert sich zu dieser Problematik folgendermaßen:

"Es gilt, das Ausbleiben toxischer Effekte bei bestimmten Dosen und Einwirkungszeiten nachzuweisen. Dieser Nachweis von etwas Negativem kann aus grundsätzlicher Überlegung heraus niemals absolut geführt werden. Die wichtigsten toxischen Wirkungen werden im Bereich chronischer Einwirkung geringster Dosen nicht mehr durch die Stärke von Veränderungen im Individuum bestimmt, sondern von Ereignishäufigkeiten im Kollektiv." (191)

Durch Anwendung epidemiologischer Untersuchungsmethoden wird versucht, die obengenannten Probleme dadurch zu umgehen, daß direkt Humandaten ausgewertet werden.

Damit ergeben sich allerdings neue Unsicherheiten (durch sogenannte Störvariablen wie z.B. sozioökonomische Faktoren), die die Aussagekraft epidemiologischer Studien stark einschränken. Aufgrund zahlreicher, sich überlagernder Störeinflüsse wird es daher nur in Ausnahmefällen und bei Vorhandensein ausgeprägter Ursache-Wirkungsbeziehungen möglich sein, mit Hilfe der Epidemiologie eindeutig Umweltnoxen ausfindig zu machen (192).

5.4 Epidemiologie im Zusammenhang mit VCH

5.4.1 Allgemeines

Die Epidemiologie beschäftigt sich mit Kollektiven von Personen, nicht mit den Individuen selbst. Mit statistischen Methoden versucht sie, durch Beobachtung einer größeren Gruppe Zusammenhänge zwischen bestimmten Merkmalen (Krankheitsbilder) und möglichen Ursachen aufzuklären. Dabei ist die Häufigkeit, mit der ein bestimmtes Merkmal auftritt, eine wichtige statistische Meßgröße.

Allgemein wird zwischen observativen und experimentellen Untersuchungsmethoden unterschieden. Während bei der ersten Art kein Eingriff von außen geschieht, sondern das Geschehen nur beobachtet wird, nimmt der Epidemiologe bei der zweiten Methode eine (experimentelle) Änderung einer Variablen vor und beobachtet, welche Wirkung dies auf das Kollektiv hat (z.B. Fluoridierung des Trinkwassers und Kariesinzidenz).

Da sogenannte Menschenversuche mit Umweltchemikalien aus ethischen Gründen in den meisten Ländern geächtet sind, wird in der Epidemiologie heute meist auf observative Untersuchungsmethoden zurückgegriffen.

Hierbei kann weiter unterschieden werden in deskriptive und analytische Untersuchungen, wobei die Grenze zwischen beiden nicht besonders scharf zu ziehen ist.

Im wesentlichen werden prospektiv oder retrospektiv angelegten Studien durchgeführt (193):

- Prevalenzstudien (Vergleich zwischen beobachteter und erwarteter Merkmalshäufigkeit),
- Fall-Kontroll-Studien (analytische Studie unter Auswertung der Inzidenz eines begleitenden Merkmals in der Untersuchungs- und Kontrollgruppe),

- Kohorten-Studien (Verfolgung ("follow-up") der Schicksale eines bestimmten Kollektivs, z. B. Arbeiter in Chemischreinigungen oder Asbestfabriken)

Zur epidemiologischen Untersuchung des Zusammenhangs zwischen inhalativen Noxen und eventuellen Spätfolgen sollten möglichst Bedingungen gewählt werden, die eine kausale Zuordnung von Wirkung und Ursache durch Eliminierung möglichst vieler Störvariablen erlauben. Belastungssituationen mit überwiegend einer einzigen Noxe sollten unter sonst gleichen Begleitumständen eher zu einer signifikanten Aussage über die Wirkung dieser Noxe führen als Situationen, in denen das beobachtete Kollektiv einem ganzen Spektrum von Noxen ausgesetzt ist und die Zuordnung eines bestimmten Merkmals zu einer Einzelnoxe nicht mehr möglich ist.

5.4.2 Epidemiologie und Chemischreinigungen

Seit den 60er Jahren liegt in den meisten Chemischreinigungen eine spezifische Belastung durch Tetrachlorethen vor.

Die beiden Prävalenzstudien von Blair et al. (45) und Katz/Jowett (46) basieren auf nach Berufsgruppen klassifizierten Todesbescheinigungen. Retrospektiv untersuchen sie die Mortalitätsrate einer bestimmten Berufsgruppe im Verhältnis zu verschiedenen Kontrollgruppen. Die Merkmale der untersuchten Kollektive sind in Tab.5.4.2-1 aufgeführt.

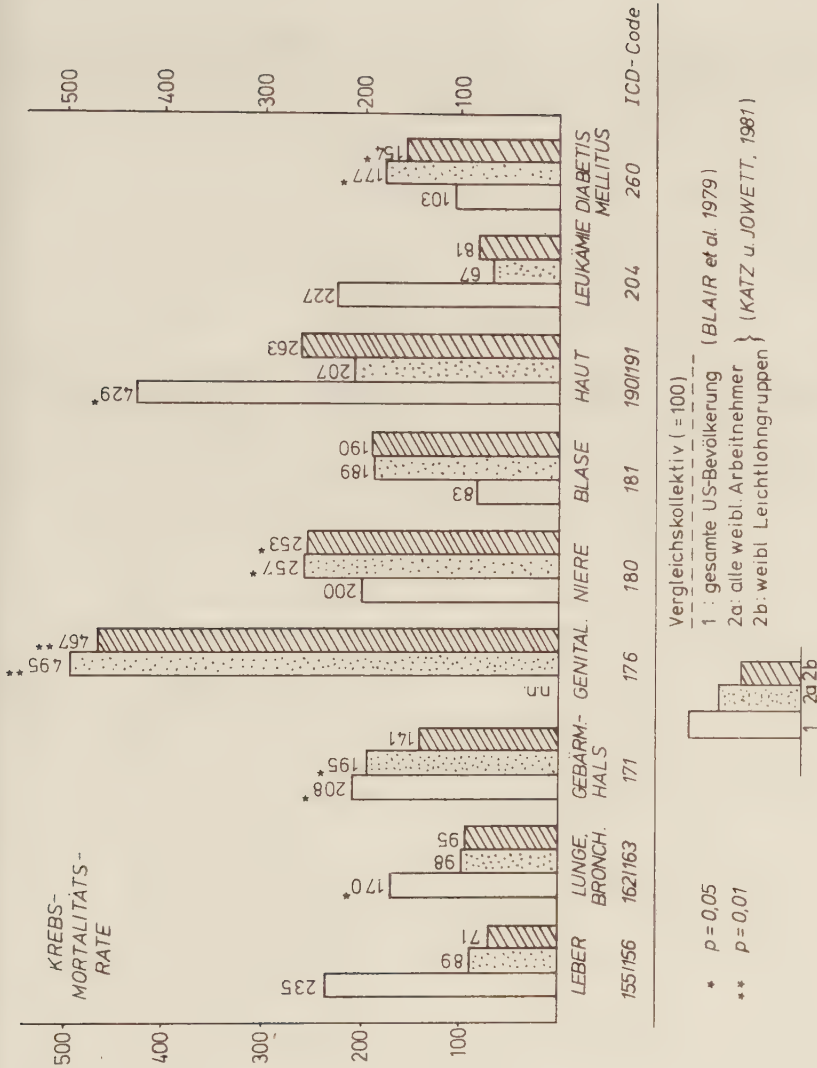


Abb. 5.4.2-2:

Vergleichende histografische Darstellung der Proportionalen Mortalitätsraten (PMR) für ausgewählte Krebslokalisationen sowie Diabetis mellitus auf der Basis verschiedener Vergleichskollektive (PMR = 100) nach Blair et al. (45) u. Katz/Jowett (46)

Merkmal	Blair et al.	Katz & Jowett
Berufsgruppe	Laundry, dry cleaning and dye house(85% dry cleaning)	Laundry and dry cleaning
Quelle	Gewerkschaftsliste	Gesundheitsstatistik von Wisconsin
Stichprobenumfang	330	671
Geschlecht	weibl. & männl.	weibl.
Rasse	weiß & farbig	weiß
Herkunft	St.Louis & Kansas City	Wisconsin
Zeitraum	1957 - 1977	1963 - 1977
Kontrollgruppe	alle Toten der USA von 1957 bis 1977	a) alle weibl. Arbeitnehmer d. USA b) weibl. Arbeitnehmer in Niedriglohngruppen d. USA

Tab. 5.4.2-1: Merkmale der untersuchten Berufsgruppen in den epidemiologischen Studien von Blair et al. (45) und Katz/Jowett (46)

Blair et al finden in ihrer Stichprobe eine signifikant (95%-Signifikanzniveau) erhöhte Mortalität aufgrund von bösartigen Neubildungen im Bereich der Lungen oder Bronchien (ICD 162, 163; vgl. Abb. 5.4.2-2), des Gebärmutterhalses (ICD 171) und der Haut (ICD 190, 191) sowie durch bösartige Neubildungen überhaupt, verglichen mit allen im gleichen Zeitraum in den USA Verstorbenen.

Katz und Jowett dagegen weisen in ihrer ausschließlich aus weißen Frauen bestehenden Stichprobe eine signifikante bzw. hochsignifikante (99%-Signifikanzniveau) Häufung der Todesursachen Nierenkrebs (ICD 180), Genitalienkrebs (ICD 176, hochsignifikant) und Diabetis mellitus (ICD 260) nach im Vergleich zum sozioökonomisch ähnlichen Kollektiv der Niedrig-Lohngruppen-Arbeiterinnen.

Bei der Interpretation dieser Daten ist zu berücksichtigen, daß eine Korrelation zwischen Symptom Krebs und chemischer Noxe durch die Inhomogenität der Stichproben erschwert wird. Störvariablen wie Rasse und Geschlecht aber auch der unterschiedliche zum Teil nicht quantifizierbare Anteil des nichtbelasteten Wäschereipersonals an der Stichprobe

verzerren das Ergebnis. Hierdurch kann möglicherweise ein relativ ausgeprägtes Merkmal unter das gegebene Signifikanzniveau absinken. So z.B. ermitteln Blair et al. bei ihrer zu 85% aus Chemischreinigungs-Personal bestehenden Stichprobe eine signifikante Erhöhung der Hautkrebsrate um den Faktor 4,29. Katz und Jowett finden bei ihrer Stichprobe zwar noch eine um den Faktor 2,63 erhöhte Hautkrebsrate, die aber unter dem 95%-Signifikanzniveau liegt (Abb. 5.4.2-2).

Ein weiterer Schwachpunkt von Mortalitätsstudien besteht darin, daß Mehrfachtumoren nicht erfaßt, sondern nur letale Krebsfälle registriert sind. Auch die Wahl des Vergleichskollektivs ist für die Aussagekraft einer Studie von entscheidender Bedeutung wegen der obengenannten sozioökonomischen Faktoren.

Dennoch ist eine gewisse Konsistenz der Befunde beider Studien nicht von der Hand zu weisen.

Eine dritte als Kohortenstudie angelegte epidemiologische Untersuchung (47) kommt zu dem Schluß, daß Darmkrebs (colon) am ehesten mit den Belastungen am Arbeitsplatz "Chemischreinigung" korreliert ist.

Korrelationen mit anderen Krebserkrankungen (wie z.B. des Dickdarms, der Bauchspeicheldrüse, des Urinaltrakts, der Atemwege, des Bluts und der blutbildenden Organe sowie Erkrankungen des genital-urinalen Bereichs) waren aufgrund der relativ geringen Inzidenzen statistisch nicht eindeutig. Die Kohorte wird jedoch weiter beobachtet, um die Ergebnisse zu überprüfen.

Letztlich kann in Bezug auf die gesundheitliche Bedenklichkeit von Tetrachlorethen die Epidemiologie nur Indizien liefern. Sie sagt nicht mehr und nicht weniger aus, als daß gewisse erhöhte Wahrscheinlichkeiten für bestimmte Todesursachen am Arbeitsplatz "Chemischreinigung" bestehen. Über die Art der spezifischen Noxen trifft sie keine Aussagen!

Hinsichtlich der anderen VCH hat die Epidemiologie - abgesehen von zahlreichen Studien zur gesundheitlichen Bedeutung der Trinkwasserchlorung - keine vergleichbaren Indizien in bezug auf die inhalative Belastung liefern können.

Eine Ausnahme ist die Kohortenstudie von Axelson et al. (194) über Trichlōrethen und die Krebssterblichkeit, bei der für Latenzzeiten über 10 Jahren positive Korrelationen gefunden wurden (nach 195).

5.5 Problematik der Grenz- und Richtwerte

Abschließend soll vergleichend auf die bestehenden Grenz- und Richtwerte für VCH in der Luft eingegangen werden. Neben der 1983 novellierten TA-Luft als Verwaltungsvorschrift des Bundesimmissionsschutzgesetzes gibt es verschiedene andere Richtlinien zur Begrenzung der VCH-Konzentrationen in der Luft.

Im wesentlichen handelt es sich hierbei um

- die von der (mit Toxikologen, Arbeitsmedizinern und Chemikern aus Hochschulen und Industrie besetzten) DFG-Kommission jährlich herausgegebenen Maximalen Arbeitsplatz Konzentrationen (MAK) und
- die von der VDI-Kommission "Reinhaltung der Luft" zum Ende der 50er Jahre in Angriff genommene Liste der Maximalen Immissions Konzentrationen (MIK).

5.5.1 TA-Luft

Auch die neue TA-Luft äußert sich bezüglich der VCH nur zu maximal erlaubten Emissionen (MEK).

Diese sind für die in drei Klassen eingeteilten chemischen Verbindungen unterschiedlich und außerdem vom Massenstrom (betriebsbedingter Abluft) abhängig (Tab. 5.5.1-1)

VCH	Klasse	Emissionsgrenzwert		für Massenstrom
		mg/m ³	ppm	
CCl ₄	I	20	3	> 0,1 kg/h
CHCl ₃	II	150	30	
C ₂ HCl ₃	II	150	27	> 3 kg/h
C ₂ Cl ₄	III	300	43*	
CH ₃ CCl ₃	III	300	54	> 6 kg/h

Tab. 5.5.1-1: Maximale Emissionskonzentrationen für verschiedene VCH nach Maßgabe der TA-Luft '83

* Dieser Wert gilt nicht für Chemischreinigungen. Dort regelt die 2. BImSchV die Emissionsgrenze auf 30 ppm.

Die Klasseneinteilung dürfte in Anlehnung an die MAK-Werte zustande gekommen sein. Nicht nachzuvollziehen ist an dieser Stelle wie die Werte zustande gekommen sind und warum für Chemischreinigungen eine Sonderregelung getroffen wurde.

5.5.2 Maximale Arbeitsplatz-Konzentrationen (MAK-Werte)

Die Maximalen Arbeitsplatz-Konzentrationen werden seit 1955 alljährlich von der "Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe" der DFG neu überarbeitet. Alljährlich kommen neue Stoffe hinzu, die vorher nicht als gesundheitsschädlich angesehen wurden.

Die MAK-Werte waren in der Bundesrepublik bis 1982 empfohlene Richtgrößen. Sie sind definiert als zeitliche Mittelwerte (über einen 8-stündigen Arbeitstag bei 5 Arbeitstagen pro Woche), bei deren Einhaltung im "allgemeinen die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt und diese nicht unangemessen belastigt" werden (52). Sie haben 1983 jedoch eine gewisse qualitative Aufwertung erfahren, indem sie als "Technische Regel" im Zusammenhang mit der Arbeitsstoffverordnung geführt werden.

Bei der Festsetzung der MAK-Werte werden epidemiologische und tierexperimentelle Befunde berücksichtigt, wobei Erkenntnissen, die am Menschen gewonnen wurden, "absolute Priorität vor Ergebnissen aus Tierversuchen" zugemessen wird (191).

Demzufolge ist es wenig überraschend, daß die MAK-Werte bis heute ständig weiter gesenkt wurden. Die derzeit geltenden Werte für die zur Diskussion stehenden VCH sind Tab. 5.5.2-1 zu entnehmen.

	MAK-Werte (ppm)				
	1955	1961	1963	1978	1983
CHCl_3	100	50	50	10	10
CCl_4	25	25	10	10	10
CH_3CCl_3	500	500	200	200	200
C_2HCl_3	200	100	100	50	50
C_2CCl_4	200	100	100	100	50

Tab. 5.5.2-1: Veränderung der MAK-Werte für VCH von 1955 (erstmalige Herausgabe) bis heute

Im Gegensatz zu den bundesdeutschen MAK-Werten enthalten die von der American Conference of Governmental and Industrial Hygienists (ACGIH) herausgegebenen "Threshold Limit Values" (TLV) für zahlreiche Arbeitsstoffe mehrstufige "ceiling"-Konzentrationen, die entweder nur kurzzeitig oder überhaupt nicht überschritten werden sollen (Empfehlung!).

In der Bundesrepublik wurde 1983 erstmals eine Klassifizierung nach "Kurzzeit-Spitzen-Werten" vorgenommen.

Eine gänzlich andere Qualität kommt den Grenzwerten in der UdSSR zu. Die dort geltenden "Maximal zulässigen Konzentrationen" am Arbeitsplatz dürfen nicht überschritten

werden, sind also gesetzlich bindende "ceiling"-Konzentrationen (196). Zudem sind diese rechtsverbindlichen Werte meist sehr viel niedriger angesetzt als die der amerikanischen ACGIH- oder der bundesdeutschen MAK-Liste (s. Tab. 5.5.2-2).

Der Grund hierfür ist ein unterschiedlicher toxikologischer Wirkungsbegriff. Nach Vorstellung sowjetischer Toxikologen muß die Arbeitsplatzkonzentration so niedrig gehalten werden, daß "keine mit modernen biomedizinischen Methoden nachweisbaren Abnormalitäten" auftreten (nach 196).

VCH	MAK BRD	TLV USA	VLP Italien	MPC UdSSR
CHCl_3	10^k	10^k	10^k	?
CCl_4	10^k	10	?	3
CH_3CCl_3	200	350	?	3,5
C_2HCl_3	50^k	100	?	2
C_2Cl_4	50	?	90^k	1,5

Tab. 5.5.2-2: Arbeitsplatzgrenzwerte (in ppm) in verschiedenen Ländern

TLV = Threshold Limit Value

VLP = Valore Limite Ponderato

MPC = Maximum Permissible Concentration

k = nennenswertes cancerogenes Potential vermutet

Es sei jedoch an dieser Stelle eingeräumt, daß die Effektivität einer Grenzwertregelung steht und fällt mit der Überprüfungspraxis am Arbeitsplatz.

Die Risikoakzeptanz in den USA ist im Vergleich zur UdSSR jedoch höher:

"Wegen der großen Unterschiede in der individuellen Empfindlichkeit kann bei einem kleinen Prozentsatz der Arbeitnehmer das körperliche Wohlbefinden gestört werden; bei einem noch geringeren Prozentsatz

kann sich eine schon bestehende Krankheit verschlimmern oder kann eine Berufskrankheit auftreten" (nach 197).

Bei uns hat man sich sehr viel Bemessungsspielraum durch eine wenig präzise Definition der MAK-Werte gelassen:

"Der MAK-Wert ist (...) die Konzentration (...), die im allgemeinen die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt und diese nicht unangemessen belästigt" (52).

Die Gesundheit soll also im allgemeinen nicht beeinträchtigt, und die Beschäftigten im allgemeinen nicht unangemessen belästigt werden. In Einzelfällen werden also durchaus negative Auswirkungen eingeräumt. Zudem wurde in der Bundesrepublik auf Betreiben des Kommissionsvorsitzenden lange Zeit vermieden, die Empfehlungen der DFG-Kommission als rechtsverbindlich festzuschreiben, da zu befürchten war, "daß sich die Vorsorgemaßnahmen am Arbeitsplatz auf die Einhaltung dieser Schadstoffkonzentrationen beschränken. Dies gewährleiste keinen ausreichenden Gesundheitsschutz" (191).

Weitgehende Unsicherheit herrscht zur Zeit noch bei der Bewertung der Exposition von Teilzeitkräften, die weniger als acht Stunden pro Tag belastet sind.

Eine eher individuumsbezogene Bewertungsgröße, die allerdings bei den Gewerkschaften sehr umstritten ist, stellt der sogenannte Biologische Arbeitsstoff-Toleranzwert (BAT) dar, der bisher für neun Arbeitsstoffe aufgestellt wurde - darunter 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen (52).

Danach darf z.B. im Blut eines Tetrachlorethen-Exponierten 16 Stunden nach Expositionsende nicht mehr als 100 µg/dl feststellbar sein. Die Tetrachlorethen-Konzentration der Alveolarluft darf entsprechend 64 mg/m³ (9ppm) nicht überschreiten.

In einer Untersuchung an 111 Beschäftigten von Chemischreinigungen, die zu 94% unterhalb des heutigen MAK-Werts von 50 ppm exponiert waren, wurden allerdings bei 18% der Untersuchten während der berufsbedingten Exposition im Vollblut Tetrachlorethenkonzentrationen von über 200 µg/dl festgestellt. Der Spitzenwert lag sogar bei 1.453 µg/dl (198).

Angesichts einer biologischen Halbwertszeit von 144 Stunden (199) ist daher unter normalen Umständen beim Personal von Chemischreinigungen durchaus mit Überschreitungen der BAT-Werte zu rechnen.

Auf europäischer Ebene wird neuerdings auch ein sogenannter Technischer Langzeitwert diskutiert (z.B. für Vinylchlorid), dem ein Bezugszeitraum von einem Jahr zugrunde gelegt werden soll. Die Mitgliedsstaaten sind sich über dieses Konzept jedoch noch nicht einig (197).

5.5.3 Multiple Noxen

Bezüglich der Bewertung multipler Schadstoffnoxen am Arbeitsplatz nimmt die Bundesrepublik (zusammen mit den Niederlanden) im Vergleich zu zahlreichen anderen Staaten wie z.B. USA, UdSSR, Schweden, Norwegen, Dänemark, Belgien, Frankreich und Italien eine Sonderstellung ein.

Die von den meisten Staaten angewandte Reziprokformel (197) zur Bewertung gleichzeitig einwirkender multipler Noxen

$$c_1/\text{MAK}_1 + c_2/\text{MAK}_2 + \dots + c_n/\text{MAK}_n - 1 = Q$$

mit c_i Konzentrationen der Einzelverbindungen,
 MAK_i die dazugehörigen MAK-Werte

wird von der Bundesrepublik als "untauglicher Versuch" abgelehnt und zwar mit dem Argument, daß nicht von additiven Wirkungen der Einzelnoxen ausgegangen werden kann, "selbst auf dem Gebiet der chemisch eng verwandten halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe..." (191) nicht. Im Gegensatz wird für eine spezifische Prüfung und Bewertung der Arbeitsplatzsituation durch Sachverständige, in Zweifelsfällen für die Einleitung "einschlägiger Untersuchungen" plädiert (191). In der Praxis scheint dieses Konzept allerdings kaum anwendbar zu sein.

5.5.4 Maximale Immissionskonzentrationen

Die 1966 von der interdisziplinär besetzten Kommission "Reinhaltung der Luft" des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI) herausgegebenen Maximalen Immissionskonzentrationen (MIK) sind definiert als "diejenigen Konzentrationen in bodennahen Schichten der freien Atmosphäre (...), die nach den derzeitigen Erfahrungen im allgemeinen für Mensch, Tier oder Pflanze bei Einwirkung von bestimmter Dauer und Häufigkeit als unbedenklich gelten können" (200).

Es wird unterschieden in MIK-Werte für Dauer- und Kurzeinwirkung - MIK_D bzw. MIK_K . Das Verhältnis zwischen beiden Werten beträgt ungefähr $MIK_K/MIK_D = 3$.

Bezüglich der VCH wurden 1974 die MIK-Werte für Trichlorethen auf ein Sechstel der bisherigen Werte gesenkt, für Dichlormethan jedoch um 150% angehoben (105)!

Während die VDI-Kommission empfiehlt, für nicht tabellierte Substanzen "etwa 1/20 des MAK-Wertes einzusetzen" (105), hält es Henschler für "nicht statthaft, in einer Art Pauschalregel MIK-Werte als feststehende Teile von MAK-Werten anzusetzen" (191).

VCH	MIK_D (ppm)	(mg/m ³)	MIK_K (ppm)	(mg/m ³)
CHCl_3	2	10	6	30
CCl_4	0,5	3	1,5	10
CH_3CCl_3	5	30	15	90
C_2HCl_3	0,8	5	2,7	16
C_2Cl_4	5	35	15	110

Tab. 5.5.4-1: MIK-Werte für VCH nach VDI-2306 und 2310 (105)

Auch bei den MIK-Werten wurden in der UdSSR z.T. erheblich niedrigere Werte als in der Bundesrepublik eingesetzt.

"Zu einer ernstzunehmenden Auseinandersetzung mit diesen Werten ist es bei uns nicht gekommen. Man begnügt sich meist mit der Feststellung, daß sie nicht durchführbar sind. Wenn aber alle Werte durchführbar sein müssen, dann bedeutet das eine Kapitulation des Gesundheitsschutzes vor der Wirtschaft", bemängelt D. Stöfen (200).

Wichtig erscheint in diesem Zusammenhang, daß die Meßzeiträume bzw. die Angabe von Sicherheits-Quantilen für die MIK-Werte im internationalen Vergleich nicht einheitlich geregelt sind. Während bei uns das 30 min-Mittel zugrunde gelegt wird, bezieht sich der dem MIK_D -Wert entsprechende sowjetische Immissionsgrenzwert auf das Tagesmittel! Durch Verlängerung des Meßzeitraums verändert (erniedrigt) sich im allgemeinen aber der gemessene Mittelwert' (73).

Während in der Bundesrepublik der MIK-Wert einem 97,5%-Perzentil entspricht - d.h. nur 2,5% der Meßwerte dürfen größer sein -, dürfen z.B. in der DDR 10% der Meßwerte den entsprechenden MIK-Wert überschreiten (201).

Wie auch bei der Erstellung der MAK-Werte wird hinsichtlich der MIK-Werte auf das "gleichzeitige Vorhandensein mehrerer verunreinigender Stoffe (...wegen; d.V.) der großen Zahl der möglichen Verunreinigungsgemische" (105) nicht näher eingegangen.

Angesichts der neuerdings vom Bundesgesundheitsamt bzgl. Trinkwasser ausgesprochenen Empfehlung, daß dort die VCH-Konzentration 25 µg/l nicht überschreiten soll, erscheinen - eine vergleichbare Resorption vorausgesetzt - die MIK-Werte viel zu groß. Bei voller "Ausschöpfung" der MIK_D-Werte ergäbe sich eine inhalative Tagesdosis (vgl. Tab. 5.5.4-1) von

$$83 \text{ mg} \cdot 15 \text{ m}^3/\text{Tag} = 1.245 \text{ mg/Tag}$$

(Annahme 15 m³ Tagesatemvolumen)

Dem steht eine vom Bundesgesundheitsamt (202) empfohlene maximale ingestive VCH-Dosis über das Trinkwasser von nur

$$25 \text{ µg/l} \cdot 1,5 \text{ l/Tag} = 37,5 \text{ µg/Tag}$$

(Annahme 1,5 l Trinkwasserkonsum/Tag)

gegenüber (Verhältnis: 33.200 : 1).

Selbst die Dosis entsprechend der durchschnittlich in der Außenluft zu erwartenden VCH-Konzentration von 7 - 12 µg/m³ (vgl. Tab. 4.2-2) liegt mit 105 - 180 µg/Tag um den Faktor 2,8 - 4,8 höher als die über das Trinkwasser vom BGA noch zugelassene Tagesdosis.

In diesem Zusammenhang erscheinen die vor ca. 18 Jahren erarbeiteten und vor ca. 10 Jahren teilweise novellierten MIK-Werte als dem Stand der Wissenschaft nicht mehr entsprechend.

Insgesamt entsteht so der Eindruck mangelnder Konsistenz und gewisser Realitätsferne hinsichtlich der einzelnen Verordnungen und Richtlinien.

Die VCH werden im Vergleich zu Schwermetallen, wo bereits eine stärkere Sensibilisierung seitens der Entscheidungsträger erkennbar ist, unterbewertet.

Die zur Zeit gültigen MAK- und MIK-Werte sollten dringend im Hinblick auf das zu vermutende cancerogene Potential einiger VCH überprüft werden.

DANKSAGUNG

Für die praktische Hilfe bei der Durchführung der Meßfahrten danke ich H. Büther, M. Cetinkaya, M. Hellmuth, Dr. I. Ollroge, A. Podbielski, P. Riklefs, M. Schlösser und H. Teutsch.

Für die Anfertigung der Massenspektren und ihre engagierte Hilfe bei der Auswertung bin ich I. Erxleben zu besonderem Dank verpflichtet.

W. Schill danke ich für die Erstellung eines Rechenprogramms zur Auswertung der Immissionsdaten und seine Gesprächsbereitschaft bei der Klärung statistischer Probleme.

Dr. B. Gabel danke ich insbesondere für die praktische Einführung in die Gaschromatographie und Dr. U. Lahl für die Lehren, die mir durch ihn zuteil wurden.

B. Matthes danke ich recht herzlich für die gute Zusammenarbeit besonders bei der maschinenschriftlichen Abfassung dieser Arbeit.

Den technischen Mitarbeitern im Werkstattbereich, insbesondere H. Siemer, sei hiermit für die Hilfsbereitschaft beim Bau verschiedener Geräte gedankt.

Für die Überlassung meteorologischer Daten sei den Mitarbeitern des Wetteramts Bremen gedankt.

Besonderen Dank schulde ich auch dem Alfred-Wegner-Institut für Polarforschung in Bremerhaven für die Ermöglichung der Teilnahme an der Expedition "ANTARKTIS 1" an Bord des FS POLARSTERN.

Prof. Dr. D. Beyersmann danke ich für die kritische Durchsicht des Kapitels 5.5 dieser Arbeit.

Last not least danke ich Prof. Dr. W. Thiemann für die Betreuung der Arbeit.

7 LITERATUR

- (1) Lovelock, J.E.:
Natural halocarbons in the air and in the sea.
Nature 256, 193 - 194 (1975)
- (2) Lovelock, J.E.:
The production and fate of reduced volatile species
from oxic environments.
In: E.D. Goldberg(ed.): Atmospheric Chemistry.
pp 199 - 213, Dahlem Konferenzen, Springer 1982
- (3) Pearson, C.R., G. McConnell:
Chlorinated C₁ and C₂ hydrocarbons in the marine
environment.
Proc. Royal Soc. London B. 189, 305 - 332 (1975)
- (4) Fishbein, L.:
Potential carcinogenic and mutagenic industrial
chemicals. I. Alkylating agents.
J. Toxicol. Environ. Health 6, 1133 - 1177 (1980)
- (5) Lovelock, J.E., R.J. Maggs, R.J. Wade:
Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic.
Nature 241, 194 - 196 (1973)
- (6) Derwent, R.G., A.E.J. Eggleton:
Halocarbon lifetimes and concentration distributions
calculated using a two-dimensional tropospheric model.
Atmos. Environ. 12, 1261 - 1269 (1978)
- (7) Cox, R.A., R.G. Derwent, A.E.J. Eggleton, J.E. Lovelock:
Photochemical oxidation of halocarbons in the
troposphere.
Atmos. Environ. 10, 305 - 308 (1976)
- (8) Yung, Y.L., M.B. McElroy, S.C. Wofsy:
Atmospheric halocarbons: A discussion with emphasis
on Chloroform.
Geoph. Res. Lett. 2, 397 - 399 (1975)

- (9) Conso, F.:
Hepatotoxicité des solvants chlorés dérivés des hydrocarbures aliphatiques et du chlorure de vinyle. Méd. Chir. Dig. 8, 431 - 433 (1979)
- (10) Singh, H.B., L. Salas, H. Shigeishi, A. Crawford:
Urban-nonurban relationship of halocarbons, SF₆, N₂O and other atmospheric trace constituents. Atmos. Environ. 11, 819 - 828 (1977)
- (11) Rook, J.J.:
Formation of Haloform during chlorination of natural waters. Water Treatment & Exam. 23, 234 - 243 (1974)
- (12) Bätjer, K., J. Faust, B. Gabel, M. Koschorrek, U. Lahl, K.-W. Lierse, M. Schirmer, B. Stachel, W. Thiemann:
Analyse und Verteilung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen im Bremer Trinkwasser. Vom Wasser 54, 143 - 161 (1980)
- (13) Coy, R.:
Umweltprobleme durch die Einleitung von halogenierten Löse-
mitteln in öffentliche Abwasseranlagen - Erfahrungen aus dem
Vollzug der Indirekteinleiter-Richtlinie v. Baden-Württemberg.
Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 57 (1982)
- (14) Ziglio, G.:
Human exposure to environmental Trichloroethylene
and Tetrachloroethylene. Preliminary data on popu-
lation groups of Milan, Italy. Bull. Env. Cont. Tox. 26, 137 - 143 (1981)
- (15) Bauer, U.:
Belastung des Menschen durch Schadstoffe in der
Umwelt - Untersuchungen über leicht flüchtige or-
ganische Halogenverbindungen in Wasser, Luft, Lebens-
mitteln und im menschlichen Gewebe.
Habil-Schrift, Universität Bochum, 1979
- (16) Neumayr, V.:
Verteilungs- und Transportmechanismen von chlorier-
ten Kohlenwasserstoffen in der Umwelt.
In: K. Aurand, M. Fischer (Hrsg.): WaBoLu-Bericht 3/81
24 - 40 (1981), D. Reimer-Verlag, Berlin

- (17) Neely, W.B.:
Material balance analysis of Trichlorofluoromethane and Carbontetrachloride in the atmosphere.
Sci. Total Environ. 8, 267-274 (1977)
- (18) Scherb, K.:
Untersuchungen zur Ausdampfung einiger niedermolekularer Chlorkohlenwasserstoffe aus einem Fließgerinne.
In: Schadstoffe im Oberflächenwasser und im Abwasser. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie 30, 235-248 (1978)
- (19) Fabian, P.:
Der gegenwärtige Stand des Ozon-Problems.
Naturwissenschaften 67, 109 - 120 (1980)
- (20) Strobach, D.R.:
The Fluorocarbon industry research - Program on the ecology of Fluorocarbons.
Vortrag anläßl. der Konferenz Chemie, Mensch, Umwelt, Zürich, 13.10.1980
- (21) Crutzen, P.J.:
A two dimensional photochemical model to estimate stratospheric ozone depletion.
Proc. Conf. Methylchloroform & other Halocarbon pollutants. 6/1 - 6/11 (1980) EPA - 600/9-80-003
- (22) Molina, M.J., F.S. Rowland:
Stratospheric sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalyzed destruction of Ozone.
Nature 249, 810 - 812 (1974)
- (23) Beys, B., J. Dufaux, F. Prohoroﬀ:
Toxicité des Hydrocarbures fluorés agents pulseurs pour aerosols.
J. Pharm. Belgique 34, 329 - 348 (1979)
- (24) Singh, H.B., L.J. Salas, L.A. Cavanagh:
Distribution, sources and sinks of atmospheric halogenated compounds.
J. Air Poll. Contr. Ass. 27, 332 - 336 (1977)
- (25) Fowler, D.P., T.O. Peyton:
Atmospheric Carbontetrachloride: Another man-made pollutant.
Science 192, 1231 - 1234 (1976)

- (26) Singh, H.B., D. Lillian, A. Appleby, L. Lobban:
Atmospheric formation of Carbon tetrachloride from
Tetrachloroethylene.
Environ. Lett. 10, 253 - 256 (1975)
- (27) Lovelock, J.E.:
Halogenated hydrocarbons in the atmosphere.
Ecotox. Environ. Safety 1, 399 - 406 (1977)
- (28) Kirchner, K., S. Vogt:
Kinetik der Reaktionen von O-Atomen und OH-Radikalen
mit Tetrachloräthylen.
In: Einfl. Umwelt-Chemikalien Klima Biolog. Folge-
wirkungen. BPT-Bericht 2, 162 - 170 (1981)
- (29) Lovelock, J.E.:
Atmospheric Halocarbons and stratospheric Ozone.
Nature 252, 292 - 294 (1974)
- (30) Lillian, D., H.B. Singh, A. Appleby, L. Lobban,
R. Arnsts, R. Gumpert, R. Hagne, J. Toomey, J.
Kazazis, M. Antell, D. Hansen, B. Scott:
Atmospheric fates of halogenated compounds.
Environ. Sci. Tech. 9, 1042 - 1048 (1975)
- (31) Lovelock, J.E.:
Methylchlorofom as an indicator of OH radical
abundance.
Nature 267, 32 (1977)
- (32) Gäb, S.:
Zum Umweltverhalten der leichtflüchtigen Chlor-
kohlenwasserstoffe.
WaBoLu-Berichte(s. Lit.16) 3/81, 55 - 61 (1981)
- (33) Kazakow, O.E., W.M. Koropalow, I.M. Nazarow:
Breitenverteilung von F 11 und 1,1,1-Trichlorethan
in der Atmosphäre des Pazifischen Ozeans(russ.)
Dokl. Akad. Nauk SSSR 263, 1095 - 1098 (1982)
- (34) Cicerone, R.J. et al.:
Tropospheric gases, aerosols, and photochemical
reactions. Group report.
Atmospheric chemistry(s. Lit. 2), pp.357 - 372(1982)
- (35) Fabian, P., R. Borchers, S.A. Penkett, N.J.D. Prosser:
Halocarbons in the stratosphere.
Nature 294, 733 - 735 (1981)

- (36) Umweltbundesamt(UBA):
Entwurf für die BMI-Informationsschrift UMWELT:
Die Bedrohung der stratosphärischen Ozonschicht -
Einschätzung und Bewertung 1981.
Berlin, 1981
- (37) Maugh, Th.H. II:
New link between Ozone and cancer.
Science 216, 396 (1982)
- (38) Grimsrud, E.P., R.A. Rasmussen:
Survey and analysis of halocarbons in the atmo-
sphere by gas chromatography-mass spectrometry.
Atmos. Environ. 9, 1014-1017 (1975)
- (39) Galbally, I.E.:
Man-made Carbon Tetrachloride in the atmosphere.
Science 193, 573 - 576 (1976)
- (40) Lahl, U.:
Analyse und Bewertung potentieller Schadwirkungen
ausgewählter leichtflüchtiger halogenierter Kohlen-
wasserstoffe in der Umwelt des Menschen.
Dissertation, Universität Bremen, 1981
- (41) International Agency for Research on Cancer(IARC):
Monographs on the evaluation of the carcinogenic
risk of chemicals to humans. Some chlorinated
hydrocarbons. Vol. 20, Lyon, 1979
- (42) Kraybill, H.F., C.T. Helmes:
Biomedical aspects of biorefractories in water.
In: O.Hutzinger, L.H. van Leylveld, B.C.J. Zoeteman:
Aquatic pollutants transformation and biological
effects.pp. 419 - 459 (1978); Pergamon Press, New York
- (43) Cantor, K.P., L.J. McCabe:
Epidemiologic studies on the health effects of
water-born carcinogens.
10th Annual Symp. on analytical chemistry of pollutants,
28. - 30.5.1980, Dortmund
- (44) Selenka, F., U. Bauer:
Erhebung von Grundlagen zur Bewertung von Organochlor-
verbindungen im Wasser.
Abschlußbericht einer Studie für das Ministerium f.
Ernährung, Landwirtschaft und Forsten i. NRW.
Bochum 1977

- (45) Blair, A., P. Decoufle, D. Grauman:
Causes of death among laundry and dry cleaning workers.
Am. J. Publ. Health 69, 508 - 511 (1979)
- (46) Katz, R.M., D. Jowett:
Female laundry and dry cleaning workers in Wisconsin: A mortality analysis.
Am. J. Publ. Health 71, 305 - 307 (1981)
- (47) Kaplan, S.D.:
Dry cleaners workers exposed to Perchloroethylene: a retrospective cohort mortality study.
NIOSH, Cincinnati, Ohio, August 1980
- (48) Elovaara, E., K. Hemminki, H. Vainio:
Effects of Methylenechloride, 1,1,1-Trichloroethane, Trichloroethylene, Perchloroethylene, and Toluene on the development of chick embryos.
Toxicology 12, 111 - 119 (1979)
- (49) Lapp, Th.:
An assessment of Trichloroethylene, Methylchloroform, and Perchloroethylene.
In: J.J. Bufalini(ed.): Proc. Conf. Methylchloroform & other Halocarbon pollutants, 1/12 - 13/12 (1980)
EPA-600/9-80-003
- (50) Oberbacher, B., H. Deibig, R. Eggersdorfer:
Darstellung der Emissionssituation der halogenierten Kohlenwasserstoffe aus dem Lösungsmittelsektor.
Erste Stufe: Schätzung der Emissionsmenge anhand des Verbrauchsstrukturbaums.
Bericht Batelle-Inst. e.V. im Auftrag des UBA, 1977
- (51) Stephenson, M.E.:
An approach to the identification of organic compounds hazardous to the environment and human health.
Ecotox. Environ. Safety 1, 39 - 48 (1977)
- (52) Deutsche Forschungs-Gemeinschaft(DFG):
Maximale Arbeitsplatz-Konzentrationen 1983.
Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe(Hrsg.), Weinheim 1983
- (53) Vidal-Madjar, C., M.F. Gonnord, F. Benchah, G. Gniochon:
Performances of various adsorbants for trapping and analysis of organohalogenated air pollutants by gas chromatography.
J. Chrom. Sci. 16, 190 - 196 (1978)

- (54) Bruner, F., G. Bertoni, G. Crescentini:
Critical evaluation of sampling and gas chromatographic analysis of halocarbons and other organic air pollutants.
J. Chromatography 167, 399 - 407 (1978)
- (55) Deetman, A.A., P. Demeulemeester, M. Garcia, G. Hauck, J.I. Hollies, D. Krochenberger, D.E. Palin, H. Prigge, L. Rohrschneider, L. Schmidhammer:
Standardization of methods for the determination of traces of some volatile chlorinated aliphatic hydrocarbons in air and water by gas chromatography.
Analyt. Chim. Acta 82, 1-17 (1976)
- (56) Maggs, R.J., P.L. Joynes, A. J. Davies, J.E. Lovelock:
Electron capture detector - A new mode of operation.
Anal. Chem. 43, 1966 (1971)
- (57) Perry, R., R.J. Young (eds.):
Handbook of air pollution analysis.
Chapman & Hall Ltd., London 1977
- (58) Howard, A.G., R. Pizzie:
Sampling of chlorinated and brominated haloforms from humid atmospheres.
Ann. Occup. Hyg. 24, 167 - 173 (1981)
- (59) Hanst, P.L., W.F. Wilson, R.K. Patterson, B.W. Gay, L.W. Chaney, C.S. Burton:
A spectroscopic study of California smog.
Proc. Annual Symp. "Trace Anal. Detect. Environ."
6th, 1975, pp. 17 - 70
(C.A. 86/59958x)
- (60) Heil, R., L. Grupinski:
Meßtechnische Erhebungen von Tetrachlorethen-Konzentrationen im Abgas und in der Raumluft von Chemisch-reinigungsbetrieben mit einem IR-Spektralphotometer.
Bericht der Landesanstalt f. Umweltschutz Bad. Würt.
Inst. f. Immissions-, Arbeits- und Strahlenschutz,
Karlsruhe 1981
- (61) Bergert, K.H., V. Betz:
Organische Verunreinigungen in der Stadtluft -
Ergebniss einer Analysenserie mit GC/MS-Kopplung
Chem. Ing. Tech. 48, 47 - 48 (1976)
- (62) Umweltbundesamt(UBA):
Flüchtige organische Verbindungen in der Außenluft.
Umwelt(Informationsschrift des BMI) 98, 20 - 22 (1983)

- (63) Hartkamp, H., A. Ionescu:
Aufbau und Erprobung eines Massenfilters mit vorgeschaltetem Gaschromatographen zur Analyse von Halogenverbindungen in der Luft.
Staub Reinh. Luft 40, 151 - 156 (1980)
- (64) Löchner, F.:
Perchloroethylen - eine Bestandsaufnahme.
Umwelt 6, 434 - 436 (1976)
- (65) Correia, Y., G.J. Martens, F.H. van Mensch, B.P. Whim:
The occurrence of Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, and 1,1,1-Trichloroethane in Western Europe in air and water.
Atmos. Environ. 11, 1113 - 1116 (1977)
- (66) Steinmetzer, H.C., O. Vierle:
Konzentration ausgewählter organischer Verbindungen in der Atmosphäre einer Großstadt während einer ausgeprägten winterlichen Immissionswetterlage.
GIl - Fachz. Lab. 26, 569 - 573 (1982)
- (67) Ballschmiter, K., P. Mayer:
Emission aus Kraftfahrzeugen und Ölverbrennungsanlagen als Quellen für C₁/C₂- Organohalogene in der Grundsicht der Troposphäre.
Chemosphere 12, 879 - 885 (1983)
- (68) Minister f. Arbeit, Gesundheit u. Soziales NRW:
Luftreinhalteplan Ruhrgebiet West - 1978-1982.
Düsseldorf 1977
- (69) Lahmann, E., F. Herzel:
Gaschromatographische Untersuchung zur Bestimmung halogenierter Kohlenwasserstoffe in der Luft unter besonderer Berücksichtigung moderner Probenahme-techniken.
BMFT-Forschungsbericht o371o3, 9.1978
KFA-Bericht 75-78, Jul. 1979
- (70) Bauer, U., F. Selenka:
Belastung der Bevölkerung durch Haloforme und chlorierte Lösemittel in Trinkwasser im Vergleich zu Luft und Lebensmitteln.
Vom Wasser 59, 7 - 16 (1982)

- (71) Dulson, W.:
Organisch-chemische Fremdstoffe in atmosphärischer Luft.
Schriftenreihe des Vereins f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene. H. 47. Hrsg.: A. Heller, Stuttgart, 1978
- (72) Russel, J.W., L.A. Shadoff:
The sampling and determination of Halocarbons in ambient air using concentration on porous polymer.
J. Chromatography 134, 375 - 384 (1977)
- (73) Saltzman, B.E.:
Significance of sampling time in air monitoring.
J. Air Poll. Contr. Ass. 20, 660 - 665 (1970)
- (74) Zafonte, L., N.E. Hester, E.R. Stephens, O.C. Taylor:
Background and vertical atmospheric measurements of F 11 and F 12 over southern California.
Atmos. Environ. 9, 1007 - 1009 (1975)
- (75) Makide, Y., F.S. Rowland:
Tropospheric concentration of Methylchloroform, CH_3CCl_3 , in January 1978 and estimates of the atmospheric residence times for halohydrocarbons.
Proc. Natl. Acad. Sci. USA 78, 5933 - 5937 (1981)
- (76) Ullrich, D., B. Seifert:
Gaschromatografische Analyse von Kohlenwasserstoffen in der Außenluft nach Probenahme mit dem Tieftemperaturgradientenrohr.
Fresenius Z. Anal. Chem. 291, 299 - 307 (1978)
- (77) Brown, R.H., A.K. Brown:
Estimation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in factory atmospheres using a sampling device containing silica gel.
Ann. Occup. Hyg. 20, 365-368 (1977)
- (78) Brown, R.H., C.J. Purnell:
Collection and analysis of trace organic vapor pollutants in ambient Atmospheres. The performance of a Tenax-GC adsorbent tube.
J. Chromatography 178, 79 - 90 (1979)
- (79) Seshadri, S., J.W. Bozzelli:
Collection of vapors of selected chlorocarbons and benzene on Tenax-GC.
Chemosphere 12, 809 - 820 (1983)

- (80) Sykes, A.L., D.E. Wagoner, C.E. Decker:
Determination of Perchloroethylene in the sub-parts-per-billion range in ambient air by gas chromatography with electron capture detection.
Anal. Chem. 52, 1630 - 1633 (1980)
- (81) Lahl, U., R. Kozicki, A. Podbielski, B. Stachel:
Optimierung einer Meßmethode zur Summenbestimmung organischer Halogenverbindungen in Wasserproben für den routinemäßigen Einsatz.
Forsch.-Bericht 10204101, im Auftrag d. UBA, 1982
- (82) Briese-Gülban, S., H. Kompa, H. Schrübbers, G. Schulz-Eckloff:
Comparative characterization of monodisperse Platinum, Palladium and Nickel in a faujasite x Matrix by dynamic oxygene chemisorption and electron microscopy.
React. Kinet. Catal. Lett. 20, 7 - 12 (1982)
- (83) Kirschke, P.:
Bau einer automatischen Probenstation für Aerosole.
Laborbericht Nr. 3 der Forschungsgruppe Kernstrahlungsmeßtechnik, Fachbereich Physik, Universität Bremen, 1982
- (84) Jennings, W.:
Gaschromatography with glass capillary columns.
Academic Press, 2nd ed., New York 1980
- (85) Yang, F.J., A.C. Brown III, S.P. Cram:
Splitless sampling for capillary column gas chromatography.
J. Chromatography 158, 91 (1978)
- (86) Heil, E., H. Oeser, R. Hatz, H. Kelker:
Gaschromatografische Spurenbestimmung von C1- und C2-Fluor- und Chlorkohlenwasserstoffen in Luft.
Fresenius Z. Anal. Chem. 297, 357 - 364 (1979)
- (87) Sachs, L.:
Statistische Methoden - Ein Soforthelfer.
Springer, 3. Auflge, 1976
- (88) Ohta, T., M. Morita, I. Mizoguchi:
Local distribution of chlorinated hydrocarbons in the ambient air of Tokyo.
Atmos. Environ. 10, 557 - 560 (1976)

- (89) Department Health, Education, Welfare (DHEW):
Air quality criteria for hydrocarbons.
Nat. Air Poll. Contr. Administr. Publ. AP-64 U.S.
Washington D.C., 1970
- (90) TÜV Norddeutschland e.V.:
Bericht über großräumige Immissionsmessungen im
Gebiet der Stadtgemeinde Bremen in den Jahren 1979/80
und 1980/81.
Im Auftrag des Senators f. Gesundh. u. Umweltsch.HB,
Hamburg, 1981 und 1982
- (91) Meinl, H., H.G. Müller, H. Münch:
Analyse und Darstellung der Methoden zur Emittenten-
ermittlung.
Bericht LÖP 413512/III A 320. Dornier System GmbH
im Auftrag des UBA, 1978

siehe auch: Graedel: Distant source sensing by statis-
tical treatment of air quality data.
Atmos. Environ. 11, 313-317 (1977)
- (92) Wetteramt Bremen:
Datenüberlassung aus der amtlichen Wetterstatistik.
1982
- (93) Stozek, A., W. Beumer:
Chlorkohlenwasserstoffe - eine zunehmende Gefährdung
der Gewässer.
Korrespondenz Abwasser 11, 632 - 634 (1979)
- (94) Statistisches Bundesamt:
Produzierendes Gewerbe. Fachserie 4, Reihe 3:
Produktion im produzierenden Gewerbe.
Kohlhammer Verlag, Wiesbaden 1982
- (95) Umweltbundesamt (UBA):
Materialien zum Abfallwirtschaftsprogramm '75 der
Bundesregierung - Lösemittel und lösemittelhaltige
Rückstände.
Materialien 2/76, Stand 1979
- (96) Anonymus:
Chem. Mark. Rep. 01/21/1974
p. 9
- (97) Sprenger, F.J.:
Organisch gebundenes Chlor - Herkunft, Bedeutung
und Analytik in Wässern u. Abwässern.
Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 52, 138 - 226 (1981)

- (98) Shipman, A.J., B.P. Whim:
Occupational exposure to Trichloroethylene in metal cleaning processes and to Tetrachloroethylene in the dry cleaning industry in the U.K.
Ann. Occup. Hyg. 23, 197 - 204 (1980)
- (99) Umweltbundesamt(UBA):
Stellungnahme zum Erlaß U II 8-555 121/1 des BMI betreffend die Ergänzung der 2. BImSchV durch die Einbeziehung weiterer Lösungsmittel.
Berlin, 8.6.1977
- (100) Wolf, D., G. Riediger:
Gutachten über Gesundheitsgefahren durch Perchloräthylen in Chemischreinigungen.
Staubforschungsinst. d. Hauptverbands d. gewerbl. Berufsgenossensch. e.V., Bonn, 1978
- (101) von Düszieln, J., W. Thiemann:
Gesundheitsrisiko in Chemischreinigungen durch Verwendung von Tetrachlorethylen?
Zbl. Arbeitsmed. 33, 260 - 267 (1983)
- (102) Ludwig, H.R.:
Occupational exposure to Perchloroethylene in the dry cleaning industry.
U.S. Department Health & Human Services, NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1981
- (103) Jensen, S.A., C. Ingvorsen:
Perchlorätylen i møntrenset tøj.
Ugeskr. Læger 139, 293 - 297 (1977)
- (104) Bauer, U., H. Gregorzik:
Perchloroethylen in Trinkwasser, Luft und Lebensmitteln - eine ubiquitäre Umweltchemikalie.
Vortrag anläßlich d. 18. Jahrestagung d. österr. Ges. f. Hyg., Mikrobiol. u. Präventivmed.
Millstatt, 27.5.1982
- (105) Verein Deutscher Ingenieure (VDI):
Maximale Immissions-Konzentrationen (MIK).
Organische Verbindungen.
VDI-Richtlinie 2306 v. März 1966 und
VDI-Richtlinie 2310 v. 1974
- (106) Verberk, M.M., T.M.L. Scheffers:
Tetrachloroethylene in exhaled air of residents near dry cleaning shops.
Environ. Res. 21, 432 - 437 (1980)

- (107) Bundesminister d. Innern:
Diskussionsvorlage an die Landesarbeitsministerien
zur Novelle der 2. BImSchV (bzgl. Chemischreinigungen)
v. 7.11.1979
- (108) Gewerbeaufsicht des Landes Bremen:
Sonderaktion Chemisch-Reinigungsanlagen.
Jahresbericht 1977, S. 46
- (109) Anonymus:
Mängel bei Chemischreinigungen.
Umweltschutz-Dienst (UWD) 28, 1977
- (110) Fishbein, L.:
Potential halogenated industrial carcinogenic and
mutagenic chemicals. I. Halogenated unsaturated
hydrocarbons/ II. Halogenated saturated hydrocarbons.
Sci. Total Environ. 11, 111 - 161 / 163 - 195 (1979)
- (111) von Düssel, J.:
Gefahren durch Lösemittel am Arbeitsplatz.
Wasser, Luft u. Betrieb 5, 40 - 41 (1983)
- (112) May, T.:
Umweltfreundliche Lackiertechnik und ihre Prob-
leme hinsichtlich des Arbeitsschutzes.
Ingenieursarbeit, Bremen 1983
- (113) Berger, D. (Sicherheitsingenieur, VW Wolfsburg):
persönl. Mitteilung, 1983
- (114) Huber, J.:
Lösemittelrückgewinnung aus Abluft.
U-das techn. Umweltmagazin März 1979, 36 -37
- (115) Umweltbundesamt (UBA):
Empfehlungen zur Schadstoffverminderung -
Kraftfahrzeugabgase.
Berichte 7/76, 1976
- (116) AK Chemie GmbH & Co KG:
Produktinformation über OCTEL-Antiklopfmittel.
Biebesheim, 1981
- (117) Leinster, P., R. Perry, R.J. Young:
Ethylene dibromide in urban air.
Atmos- Environ. 12, 2383 - 2387 (1978)

- (118) Bundesrepublik Deutschland:
Gesetz zur Verminderung von Luftverunreinigungen durch Bleiverbindungen in Ottokraftstoffen für Kraftfahrzeugmotore vom 5.8.1971; geändert durch Gesetz vom 14.12.1976.
Bundes-Gesetzblatt I, S. 3341 ("Benzinbleigesetz")
- (119) Niedersächsischer Sozialminister:
Benzinbleiuntersuchung des Inst. f. Arbeitsmedizin, Immissionsschutz u. Strahlenschutz, Hannover, 1980
- (120) Harsch, D.E., R.A. Rasmussen, D. Pierotti:
Identification of a potential source of Chloroform in urban air.
Chemosphere 11, 769 - 775 (1977)
- (121) May, H., U. Hattingen:
Emissionen durch Kraftfahrzeuge - Stand und Tendenzen. In: F. Meinck (Hrsg.): Immissionssituation durch den Kraftverkehr in der Bundesrepublik Deutschland. Schriftenreihe des Vereins f. Wasser-, Boden- und Luftthygiene 42, 315ff (1974)
- (122) Plaßmann, E., O.J. Zündorf:
Emission luftfremder Stoffe aus Hausbrandfeuerstätten und Kleingewerbebetrieben. Schriftenreihe Umweltschutz des TÜV Rheinland, A. Kuhlmann (Hrsg.) Bd. 5, (1977)
- (123) Mann, J.B., J.J. Freal, H.F. Enos, J.X. Danauskas:
Field application of evaluated methodology for determining 1,2-Ethylenedibromide in ambient air. J. Env. Sci. Health B 15, 529 - 543 (1980)
- (124) Bauer, U.:
Belastung des Menschen durch Schadstoffe in der Umwelt - Untersuchungen über leicht flüchtige organische Halogenverbindungen in Wasser, Luft, Lebensmitteln und im menschlichen Gewebe. I - IV. Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B. 174, 15 - 56, 200 - 237, 556 - 583 (1981)
- (125) Tsani-Bazaca, E., A. McIntyre, J. Lester, R. Perry:
Ambient concentrations and correlations of hydrocarbons and halocarbons in the vicinity of an airport. Chemosphere 11, 11 - 23 (1982)

- (126) Simmonds, P.G., S.L. Kerrin, J.E. Lovelock, F.H. Shair:
Distribution of atmospheric halocarbons in the air
over the Los Angeles basin.
Atmos. Environ. 8, 209 - 216 (1974)
- (127) Bjerre, A.:
Mathematical modelling in the hazard assessment
of substances forming toxic decomposition products.
The example of Carbon tetrachloride.
Ann. Occup. Hyg. 24, 175 - 183 (1981)
- (128) Bätjer, K., von Düssel, J., B. Gabel, U. Lahl, K.W.
Lierse, B. Stachel, M. Cetinkaya, W. Thiemann:
Die gesundheitlichen Folgen des Badens in Hallen-
bädern mit gechlortem Wasser.
Bericht z. Projekt "Weserwasser", Universität Bremen,
Eigenverlag, 1979
- (129) Weil, L., J. Jandik, D. Eichelsdörfer:
Organische Halogenverbindungen in Schwimmbecken-
wasser. I. Mitteilung: Bestimmung leichtflüchtiger
Halogenkohlenwasserstoffe. II. Mitteilung: Modell-
versuche zur Bildung leichtflüchtiger Halogenkohlen-
wasserstoffe.
Z. Wasser Abwasserforsch. 13, 141 - 145, 165 - 169 (1980)
- (130) Bätjer, K., M. Cetinkaya, J. von Düssel, B. Gabel,
U. Lahl, B. Stachel, W. Thiemann:
Chloroform Emission into urban atmosphere.
Chemosphere 9, 311 - 316 (1980)
- (131) Löchner, F.:
Lösungsmittel aus leichtflüchtigen Halogenkohlen-
wasserstoffen (HKW). Produktion, Einsatzbereiche
und Verwendungstechnologie.
In: WaBoLu-Bericht 3/81, 11 - 17 (1981) (s. Lit.16)
- (132) von Düssel, J., U. Lahl, B. Stachel, W. Thiemann:
Flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe im kommunalen Ab-
wasser und ihre Verbreitung in Oberflächengewässern.
Z. Wasser Abwasserforsch. 15, 272 - 277 (1982)
- (133) Abwassertechnische Vereinigung (ATV):
Hinweise für das Einleiten von Abwasser in die
öffentliche Abwasseranlage.
Regelwerk A 115. St. Augustin, 1982
- (134) Bundesminister d. Innern:
Erfahrungsbericht zum Abwasserabgaben-Gesetz.
Bonn, 1983

- (135) Pack, D.H., J.E. Lovelock, G. Cotton, C. Curthoys:
Halocarbon behaviour from a long time series.
Atmos. Environ. 11, 329 - 344 (1977)
- (136) Cronn, D.R.:
Measurements of atmospheric Methyl Chloroform by
Washington State University.
Proc. Conf. Methylchloroform Halocarbon. Pollut.
1/8 - 11/8. 1980. EPA-600/9-80-003
- (137) Rasmussen, R.A., M.A.K. Khalil:
Interlaboratory comparison of Fluorocarbons-11,
-12, Methylchloroform, and Nitrous Oxide measurements.
Atmos. Environ. 15, 1559 - 1568 (1981)
- (138) Rasmussen, R.A., M.A.K. Khalil:
Latitudinal distribution of trace gases in and above
the boundary layer.
Chemosphere 11, 227 - 235 (1982)
- (139) Rudolph, J.(Inst. f. Chemie III, KFA- Jülich):
persönliche Mitteilung, 1983
- (140) Bingemer, H.(Inst. f. Meteorologie, Uni Frankfurt):
persönliche Mitteilung, 1983
- (141) Wilkniss, P.E., R.A. Lamontagne, R.E. Larson, J.W.
Swinerton, C.R. Dickson, T. Thompson:
Atmospheric trace gases in the southern hemisphere.
Nature Phys. Sci. 245, 45 - 47 (1973)
- (142) Hanst, P.L.:
Non methane organic compounds in the atmosphere and
their role in the scavenging of stratospheric chlorine
atoms.
Preprint (EPA-Report), 1981
- (143) Penkett, S.A.:
Non methane organics in the remote troposphere.
In: Atmospheric Chemistry, pp.329 - 355 (1982)
(s. Lit.(2))
- (144) Rasmussen, R.A., M.A.K. Khalil:
Global atmospheric distribution and trend of Methyl-
chloroform (CH_3CCl_3).
Geophys. Res. Lett. 8, 1005 - 1007 (1981)

- (145) Crutzen, P.J., I.S.A. Isaksen, J.R. McAfee:
The impact of the chlorocarbon industry on the Ozone layer.
J.Geoph. Res. 83, 345 - 363 (1978)
- (146) Singh, H.B., L.J. Sales, H. Shigeishi:
Halogenated trace constituents in the global atmosphere.
EPA-600/9-80-003, 1980 (C.A. 94/196799a)
- (147) Machta, L.:
Transport in the stratosphere and through the tropopause.
In: F. Frenkiel, P.A. Sheppard (eds.):
Atmospheric diffusion and air pollution.
Advances in geophysics 6, 273 - 288 (1959)
- (148) Sato, A., T. Nakajima:
A structure-activity relationship of some chlorinated hydrocarbons.
Arch. Environ. Health 3/4, 69 -75 (1979)
- (149) Dilling, W.L., N.B. Tefertiller, G.J. Kallos:
Evaporation rates and reactivities of CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3CCl_3 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4 , and other chlorinated compounds in dilute aqueous solutions.
Environ. Sci. Tech. 9, 833 - 838 (1975)
- (150) Altshuller, A.P.:
Average tropospheric concentration of carbon tetrachloride based on industrial production, usage, and missions.
Environ. Sci. Tech. 10, 596 - 598 (1976)
(C.A. 85/129703r)
- (151) Junge, C.E.:
Residence time and variability of tropospheric gases.
Tellus 26, 477 - 488 (1974)
(C.A. 82/33569p)
- (152) Ausloos, P., R.E. Rebbert, L. Glasgow:
(CX_4 -mineralization on solid surfaces)
J. Res. Natl. Bureau of Stand. 82, 1 (1977)
- (153) Gäb, S., J. Schmitzer, W. V. Turner, F. Korte:
Mineralization of CCl_4 and CCl_4F_4 on solid surfaces.
Z. Naturforsch. 35 b, 946 - 952 (1980)

- (154) Penkett, S.A.:
The application of analytical techniques to the understanding of chemical processes occurring in the atmosphere.
Toxicol. Environ. Chem. 3, 291 - 321 (1981)
- (155) Pozdnyakov, D.V., V.N. Filimonov, K.Y. Kondrat'ev:
Possible heterogeneous mechanism of discharges of Freons and Carbon tetrachloride in the atmosphere(russ.)
Dokl. Akad. Nauk SSR 252, 1097 - 1100 (1980)
(C.A. 94/108353x)
- (156) Gäb, S.(GSF, Neuherberg):
persönliche Mitteilung, 1983
- (157) Khalil, M.A.K., R.A. Rasmussen:
Decline in the atmospheric accumulation rates of CCl_3F , CCl_2F_2 , and CH_3CCl_3 .
J. Air Poll. Contr. Ass. 31, 1274 - 1275 (1981)
- (158) Khalil, M.A.K., R.A. Rasmussen:
Methylchloroform. Cycles of global emissions.
Environ. Sci. Tech. 15, 1506 - 1508 (1981)
- (159) Khalil, M.A.K., R.A. Rasmussen:
Gaseous tracers of Arctic haze.
Environ. Sci. Tech. 17, 157 - 164 (1983)
- (160) Bridbord, K., P.E. Brubaker, B.jr. Gay, J.G. French:
Exposures to halogenated hydrocarbons in the indoor environment.
Environ. Health Persp. 11, 215 - 220 (1976)
- (161) Budiansky, St.:
Indoor air pollution.
Environ. Sci. Tech. 14, 1023 - 1027 (1980)
- (162) Johansson, I.:
Determination of organic compounds in indoor air with potential reference to air quality.
Atmos. Environ. 12, 1371 - 78 (1978)
- (163) Zimmerli, B.:
Biozide Substanzen in der Luft von Innenräumen.
Chem. Rundsch. 30, 8 - 9 (1977)
(C.A. 88/125615c)

- (164) Wallace, L., R. Zweidinger, M. Erickson, S. Cooper, D. Whitaker, E. Pellizari:
Monitoring individual exposure. Measurements of volatile organic compounds in breathing-zone air, drinking water, and exhaled breath.
Environmental International 8, 269 - 282 (1982)
- (165) Withey, J.R.:
The comparative pharmacokinetics and uptake of four chlorinated hydrocarbons from vegetable oil and aqueous solution.
Toxicol. Lett. 6, 92 (1980)
- (166) Pegg, D.G., J.A. Zempel, W.H. Braun, P.G. Watanabe:
Disposition of ^{14}C -labeled C_2Cl_4 following oral and inhalation exposure in rats.
Tox. Appl. Pharm. 51, 465 - 474 (1979)
- (167) Fry, B.J., T. Taylor, D.E. Hathway:
Pulmonary elimination of Chloroform and its metabolite in man.
Arch. Int. de Pharm. Thérapie 196, 98 - 111 (1972)
- (168) Arato-Sugar, E.:
The trichloroethylene and Chloroform level in the expired air and the TCE and TCA level in the urine of CHCl_3 -exposed subjects.
Egeszeg Tudomány 10, 147 -156 (1966)
(C.A. 65/12767e)
- (169) Bergman, K.:
Whole-body autoradiography and allied tracer techniques in distribution and elimination studies of some organic solvents.
Scand. J. Work Environ. Health 5(Suppl.1), 1 -263 (1979)
- (170) Åstrand, I., F. Gamberale:
Effects on humans of solvents in the inspiratory air: a method for estimation of uptake.
Environ. Res. 15, 1 - 4 (1978)
- (171) Monster, A.C.:
Difference in uptake, elimination, and metabolism in exposure to Trichloroethylene, 1,1,1-Trichloroethane, and Tetrachloroethylene.
Int. Arch. Occup. Environ. Health 42, 311 - 317 (1979)
- (172) Hake, C.L., R.D. Stewart, A. Wu, S.A. Graff:
Experimental human exposure to Perchloroethylene.
I. Absorption and Excretion.
Toxicol. Appl. Pharm. 37, 175 (1976)

- (173) Morgan, A., A. Black, D.R. Belcher:
Studies on the absorption of halogenated hydrocarbons and their excretion in breath using ^{38}Cl -tracer techniques.
Ann. Occup. Hyg. 15, 273 - 282 (1972)
- (174) Nomiyama, K., H. Nomiyama:
Respiratory retention, uptake and excretion of organic solvents in man.
Int. Arch. Arbeitsmedizin 32, 75 - 83 (1974)
- (175) Stewart, R.D., E.D. Baretta, H.C. Dodd, T.R. Torkelson:
Experimental human exposure to Tetrachloroethylene.
Arch. Environ. Health 20, 224 - 229 (1970)
- (176) Gubëran, E.:
Lois fondamentales de l'absorption, de la distribution et de l'élimination des solvants industriels.
Therapeut. Umschau 32, 172-176 (1975)
- (177) Humbert, B.E., J.G. Fernandez:
Exposition au 1,1,1-Trichloroethane; contribution à l'étude de l'absorption, de l'excrétion et du métabolisme sur des sujets humains.
Arch. Malad. Prof. 38, 415 - 425 (1977)
- (178) Monster, A.C., G. Boersma, H. Steenweg:
Kinetics of Tetrachloroethylene in volunteers; influence of exposure concentration and work load.
Int. Arch. Occup. Environ. Health 42, 303 - 309 (1979)
- (179) Singh, H.B.:
Phosgene in the ambient air.
Nature 264, 428 - 429 (1976)
- (180) Triebig, G.:
Neue Aspekte zur Beurteilung einer Einwirkung von Halogenkohlenwasserstoff-Lösemitteln am Arbeitsplatz. Eine Literaturübersicht.
Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B. 173, 29 - 44 (1981)
- (181) Winslow, S.G., H.B. Gerstner:
Health aspects of Chloroform - A review and abstracted literature collection 1907 - 1977.
Drug Chem. Toxicol. 1, 259 - 275 (1978)
(C.A. 89/49k)
- (182) Luse, S.A., W.G. Wood:
The brain in fatal Carbon tetrachloride poisoning.
Arch. Neurol. 17, 305 - 312 (1967)

- (183) Lukaszewski, T.:
Acute Tetrachloroethylene fatality.
Clinical Toxicol. 15, 411 - 415 (1979)
- (184) Northfield, R.R.:
Avoidable death due to acute exposure to 1,1,1-Trichloroethane.
J. Soc. Occup. Med. 31, 164 - 166 (1982)
- (185) Kramer, C.G., M.G. Ott, J.E. Fulkerson, N. Hicks, H.R. Imbus:
Health of workers exposed to 1,1,1-Trichloroethane: a matched-pair study.
Arch. Environ. Health Vol. XI/XII, 331 - 342 (1978)
- (186) Lahl, U., M. Cetinkaya, J.v. DüszeIn, B. Stachel, W. Thiemann:
Health risks from volatile halogenated hydrocarbons?
Sci. Total Environ. 20, 171 - 189 (1981)
- (187) Tardiff, R.G.:
Health effects of organics: risk and hazard assessment of ingested Chloroform.
J. Am Water Works Ass. 69, 658 - 661 (1977)
- (188) Weil, C.S.:
Statistics versus safety factors and scientific judgement in the evaluation of safety for man.
Toxicol. Appl. Pharm. 21, 454 - 463 (1972)
- (189) Maugh, Th.H.II:
Chemical carcinogens: how dangerous are low doses?
Science 202, 37 - 41 (1978)
- (190) Hapke, H.J.:
Probleme des Restrisikos aus toxikologischer Sicht.
Z. Umweltpolitik 2, 629 - 647 (1980)
- (191) Henschler, D.:
Zur Problematik der Grenzwerte (MAK,MIK) bei inhalativen Noxen.
Pneumologie 150, 77 - 82 (1974)
- (192) Lave, L.B., E.P. Seskin:
Does air pollution cause mortality?
Proc. 4th Symp. Statistics & Environment, 3.3. - 5.3. 1976, Washington DC. Ed.: Am. Statistical Ass.
- (193) Friedman, G.D.:
Primer of epidemiology.
McGraw-Hill, New York, 1974

- (194) Axelson, O., K. Anderson, C. Hogstedt, B. Holmberg, G. Molina, A. de Verdier:
A cohort study on Trichloroethylene exposure and cancer mortality.
J. Occup. Med. 20, 194 (1978) (Zit. nach (195))
- (195) Apfeldorf, R., P.F. Infante:
Review of epidemiologic study results of vinyl chloride-related compounds.
Environ. Health Persp. 41, 221 - 226 (1981)
- (196) Holmberg, B. M. Winell:
Occupational health standards. An international comparison.
Scand. J. Work Environ. Health 3, 1 - 15 (1977)
- (197) Kommission der Europäischen Gemeinschaften:
Vergleichende Analyse über Grundlagen und Anwendung der Grenzwerte in den Mitgliedsstaaten der EG.
Dok.Nr. 5251/81 E nach einer Studie von L.Parmeggiani (Genf). Luxembourg, 1981
- (198) Metke, N.:
Gesundheitliche Gefährdung von Beschäftigten in Chemisch-Reinigungsbetrieben durch Perchloräthylen.
Dissertation, Universität Ulm, 1976
- (199) Ikeda, M.:
Metabolism of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in human subjects.
Environ. Health Persp. 21, 239 - 245 (1977)
- (200) Stöfen, D.:
Luftreinhaltung - West und Ost im Vergleich.
U - das technische Umweltmagazin 2, 44 - 45 (1971)
- (201) Verschueren, K.:
Handbook of environmental data on organic chemicals.
Litton Educational Publishing, Inc. N.Y./Toronto, 1977
- (202) Bundes-Gesundheitsamt (BGA):
Trihalogenmethane im Trinkwasser.
Bundesgesundheitsbl. 22, 102 (1979)

- (203) Henschler, D., E.Eder, T.Neudecker, M.Metzler:
Carcinogenicity of trichloroethylene: fact or artifact?
Arch. Toxicol. 37, 233 - 236 (1977)
- (204) Bolt, H.:
Die toxikologische Bewertung halogener Äthylene.
Arbeitsmed. Sozialmed. Präventivmed. 3, 49 - 53 (1980)
- (205) Uehleke, H.:
Zur Toxikologie von Chloroform.
Bundesgesundh.Bl. 21(19/20), 310 - 317 (1978)

Abkürzungen

BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
TA-Luft	Technische Anleitung Luft (Verwaltungsvorschrift zum BImSchG; letzte Novelle 1984)
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
MAK	Maximale Arbeitsplatz Konzentration
MEK	Maximale Emissionskonzentration
MIK _D , MIK _K	Maximale Immissionskonzentration (Dauer- bzw. Kurzzeitbelastung)
ppm	parts-per-million = 10^{-6} (in der Luftanalytik: 1 ml/m ³)
ppb	parts-per-billion = 10^{-9} (in der Luftanalytik: 1 µl/m ³)
ppt	parts-per-trillion = 10^{-12} (in der Luftanalytik: 1 nl/m ³)
GC/MS	Gaschromatografie mit Massenspektrometrie gekoppelt
ECD	"electron capture detector" (Elektroneneinfang-Detektor, hohe Empfindlichkeit für halogenierte Kohlenwasserstoffe)
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe
F 11	Monofluortrichlormethan CFC ₁₃
F 12	Difluordichlormethan CF ₂ Cl ₂
VCH	"Volatile Chlorinated Hydrocarbons" (flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe)
VHH	"Volatile Halogenated Hydrocarbons"

Anhang zu 3.4.1

Gaschromatografische Daten

GC: Hewlett Packard, Modell 5840 A
Detektor: ^{63}Ni -ECD, gepulst
Nachweisgrenze: 1 pg Lindan
Linearität: über 3 Zehnerpotenzen
Injektion: splitless mit automat. Sampler
(0,5 bis 2,5 μl)
Trärgase: Ar/Methan 95:5, 99,997 %, 10^5Pa
Wasserstoff, 99,996 %, $1,5 \cdot 10^5\text{Pa}$
Make-up-Gas: Ar/Methan 95:5, 99,997 %, 30 ml/min.

Kapillarsäulen:

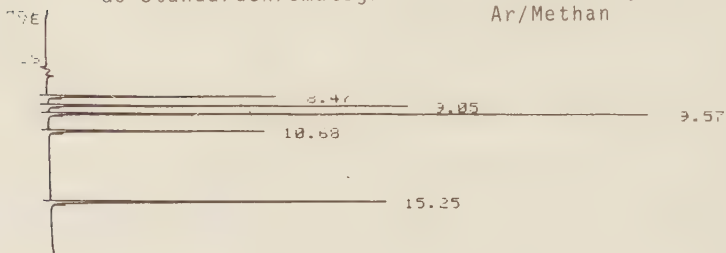
- 1) Hewlett Packard, fused silica
Quarzkapillare, 50 m, ID: 0,32mm
WCOT, SP 2100
- 2) Chrompack, fused silica
Quarzkapillare, 25 m, ID: 0,24mm
WCOT, CP-Sil 5
- 3) Orion Analytica(Finnland),
fused silica Quarzkapillare
25 m, ID: 0,32mm; WCOT (Dick-
film), SE 54 (gebundene Phase)

Temp.-Programm: für Trägergas Ar/Methan
 $T_1 = 45^\circ\text{C}$, $t_1 = 8\text{ min}$, rate = 9 K/min
 $T_2 = 160^\circ\text{C}$, $t_2 = 3\text{ min}$

für Trägergas Wasserstoff
 $T_1 = 45^\circ\text{C}$, $t_1 = 2\text{ min}$, rate = 15 K/min
 $T_2 = 160^\circ\text{C}$, $t_2 = 3\text{ min}$

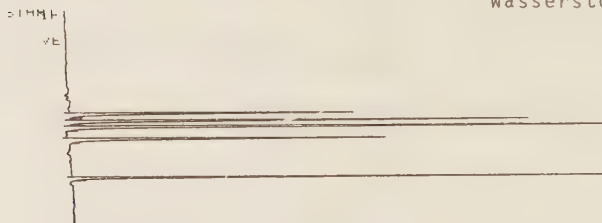
Anhang zu 3.4.1

GC-Standardchromatogramm auf HP SP 2100, 50 m
Ar/Methan

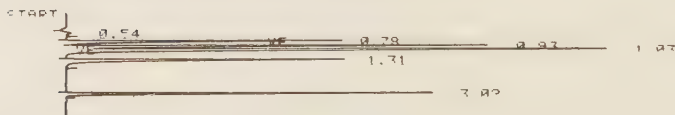


8,47 = CHCl_3 , 9,05 = CH_3CCl_3 , 9,57 = CCl_4 , 10,68 = C_2HCl_3
15,25 = C_2Cl_4

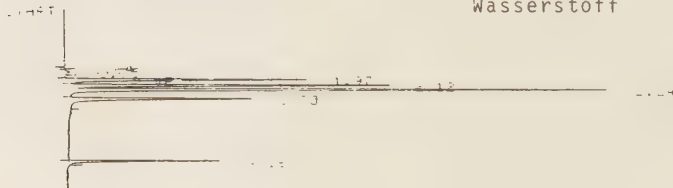
GC-Standardchromatogramm wie oben mit Trägergas
Wasserstoff



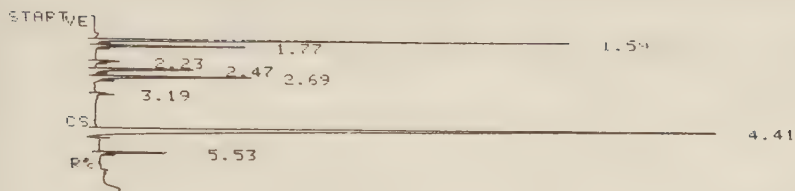
GC-Standardchromatogramm auf Orion SE 54, 25 m,
Wasserstoff



GC-Standardchromatogramm auf Chrompack SIL 5tm, 25 m,
Wasserstoff



Anhang zu 3.4.3



1.59 = CF_2Cl_2 , 1.77 = CFCl_3 , 2.23 = CHCl_3 , 2.47 = CH_2CCl_3 ,
 2.69 = CCl_4 , 3.19 = C_2HCl_3 , 4.41 = CBrCl_3 (int. Standard), 5.53 = C_2Cl_4



1.61, 1.67 = Kontaminationen, 2.22 = CHCl_3 , 2.46 = CH_2CCl_3 ,
 2.68 = CCl_4 , 3.18 = C_2HCl_3 , 4.40 = CBrCl_3 (int. Standard),
 4.91 = Kontamination, 5.29 = $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$, 5.53 = C_2Cl_4

Gaschromatogramme einer authentischen Luftprobe
 (mit internem Standard) und des dazugehörigen externen
 Standards

Anhang zu 3.4.4

Anlage zur Massenspektrometrie

Analyse Nr. 1755

Anforderer: Jürgen von Düsselmann Proben-Eingang: Mai 1983

Probenbezeichnung: "Sigma L" HB-Luft

Name der Verbindung: chlorierte Kohlenwasserstoffe

CHCl_3 (MW: 119), $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (MW: 131), C_2HCl_3 (MW: 152), C_2HCl_3 (MW: 130)

Massenspektrometer Typ: CH7A (Meß- und Analysentechnik) C_2HCl_3 (MW: 164)

Ionisierungsart: Elektronenstoß

e-Energie: 70 eV

Ionenquellentemperatur: ca. 200 °C

Einlaßsystem: Gaschromatograph "ALCOGRAPH 1400"

Bedingungen: ca. 4 Min. isotherm Offene Kopplung

dann Programm (Spec Nr. 1660... 2342) GC-Säule SE-54 Kapillare, 25 m (von Düsselmann)

GC-Säulentemperatur: 20 °C... 240 °C

Temperaturprogramm: 6 °/Minute

Injektortemperatur: 240 °C Septumpspülung: 1 ml/Min

Splitflow: ca. 40 ml/Min.

(Tunnel) Splitverhältnis: $\frac{2}{40+2+1}$ ca. 1:20

Interfacetemperatur: 260 °C Flow ins MS: 2 ml/Min.

Geradeauseinlaßtemperatur: 270 °C

Bemerkungen, Hinweise: Registrierung mit Datensystem SS100
zyklischer Scan: 20 Spektren/Minute

Spec Nr. 112 ... Nr. 496 (Programm: 10 °C/Minute) Aussetzte!! (IN)

Spec Nr. 500 ... Nr. 850 (2 µl inj.), Spec Nr. 870 ... Nr. 1657 (1 µl)

Spec Nr. 1660... Nr. 2342 (4 µl inj.) Programm: 6 °C/Min.

höchste gefundene Masse im Spektrum: m/z Basepeak: m/z ..

Metastabile:

Signale der Cl-Verbindungen sind teilweise noch überlagert
durch andere Komponenten. Isotopenmuster der Cl-Verbindungen
sind in den Massenspektren meistens jedoch sehr signifikant.

gemessen am: 28./29. Juli 1983

von:

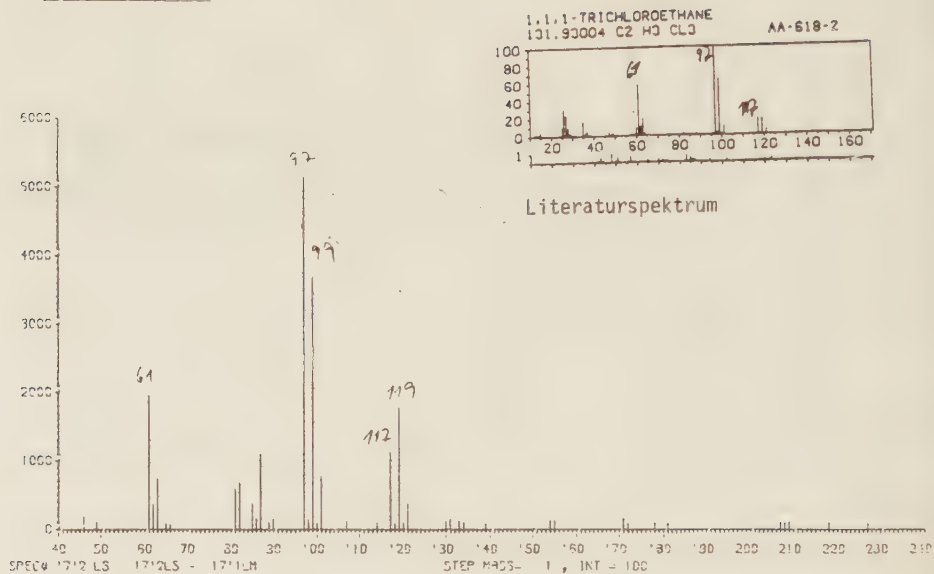
Emmrich

August 83

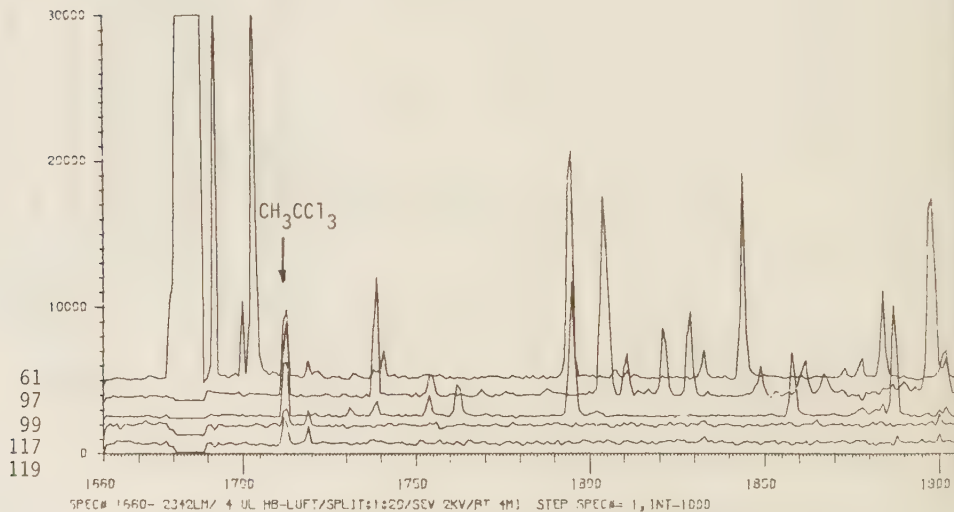
$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$


Single-Ion-Detection z. Nachweis von Tetrachlormethan

Anhang zu 3.4.4



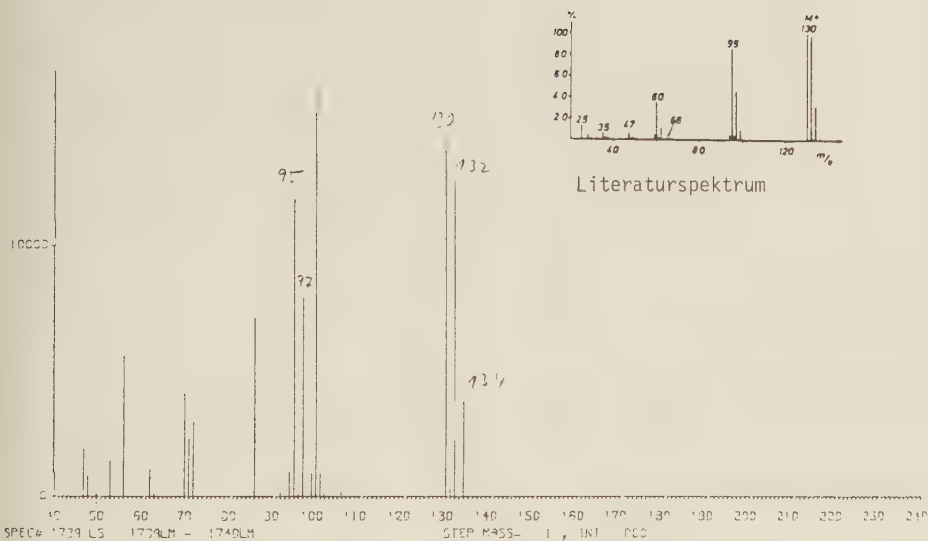
Differenzstrichspektrum zur Erkennung von 1,1,1-Trichlorethan



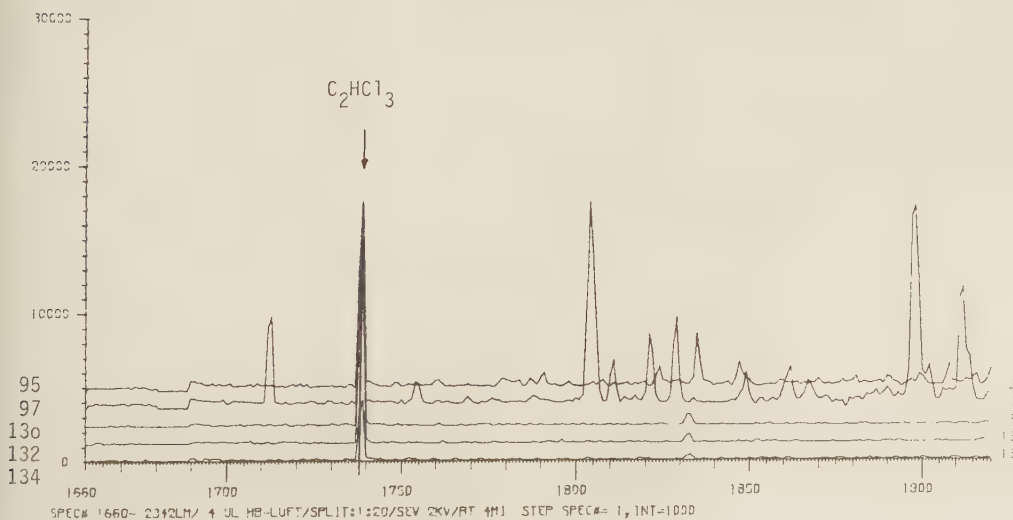
Single-Ion-Detection z. Nachweis von 1,1,1-Trichlorethan

Anhang zu 3.4.4

$\text{CHCl} + \text{CCl}_2$

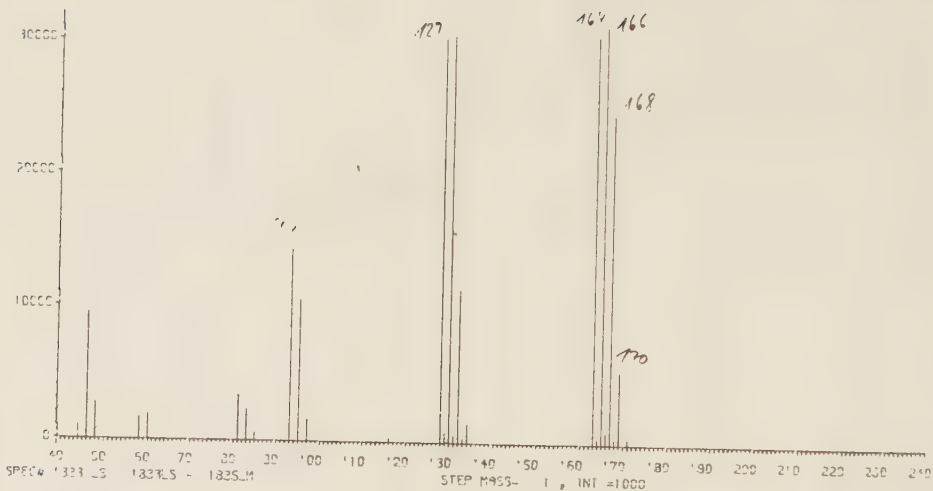


Differenzstrichspektrum zur Erkennung von Trichlorethen

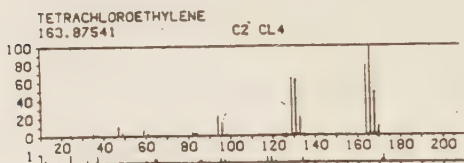


Single-Ion-Detection z. Nachweis von Trichlorethen

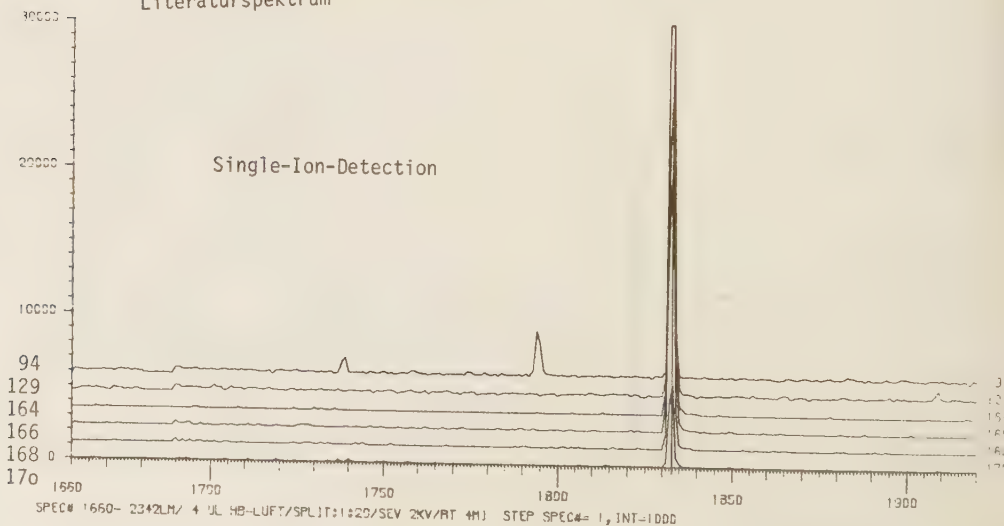
Anhang zu 3.4.4



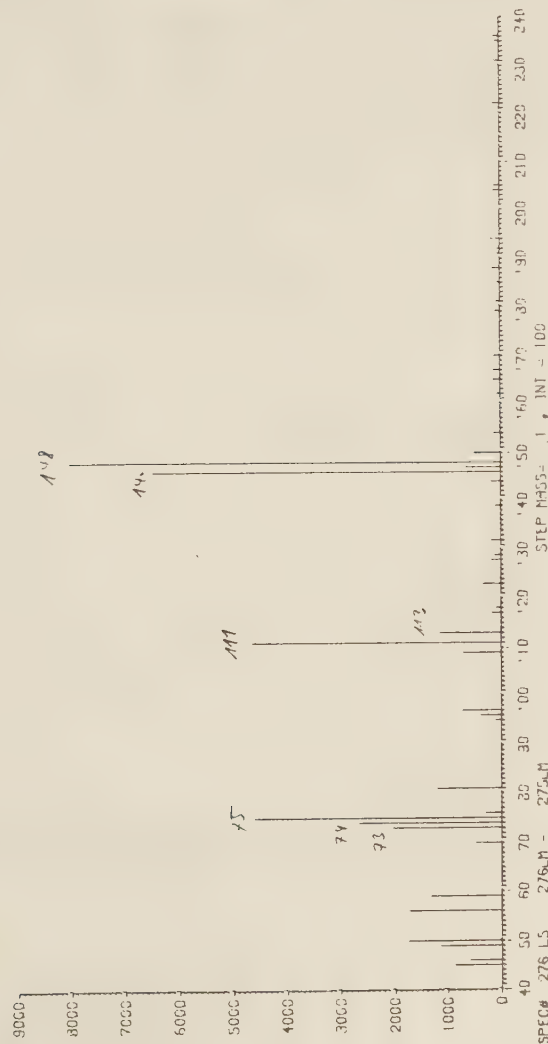
Differenzstrichspektrum zur Erkennung von Tetrachlorethen



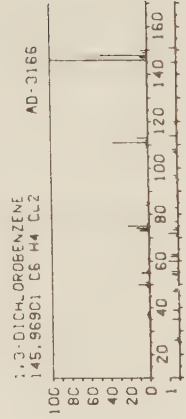
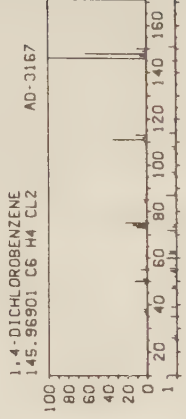
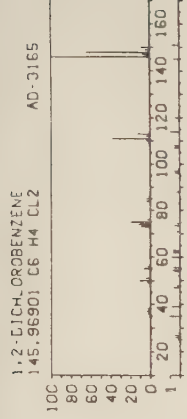
Literaturspektrum



Single-Ion-Detection



Differenzspektrum zum Nachweis von Dichlorbenzolisomeren



Literaturspektren

Anhang zu 3.1.1.1

Technische Daten des verwendeten Adsorberharzes

Hersteller: SERVA, Heidelberg
Konstitution: Styrol-Divinylbenzol-Copolymer
Polymerisat: kugelförmig, makroporös
Fraktion: 300 ± 1000 µm Durchmesser
Porosität: 42 %
mittl. Porendurchm.: 9 nm
Dichte: 1,02 g/cm³
spez. Oberfläche: 350 m²/g

Anhang zu 4.1.1

dies10.text

Immissionsmessprogramm BREMEN 81/82 - 10 Punkte

Zeitpunkte der Messungen

Datum	Tag	Uhrzeit (MEZ)
25.09.81	Freitag	10.15-15.58
29.10.81	Donnerstag	10.08-15.36
30.11.81	Montag	10.12-16.46
28.01.82	Donnerstag	10.10-16.10
26.02.82	Freitag	10.10-16.45
30.03.82	Dienstag	09.16-15.15
08.04.82	Donnerstag	08.30-14.30 S
18.05.82	Dienstag	09.20-15.45 S
25.06.82	Freitag	08.40-15.34 S
29.07.82	Donnerstag	08.27-14.38 S
22.08.82	Sonntag	09.34-16.20 S
25.09.82	Samstag	08.58-14.44 S

Die mit "S" gekennzeichneten Messungen fanden während der Sommerzeit (MESZ) statt. Die angegebenen Uhrzeiten sind umgerechnet auf MEZ nach MEZ = MESZ - 1h.

Anhang zu 4.1.4

diss20.text

Immissionsmessprogramm BREMEN 81/82 - 10 Punkte

METEOROLOGISCHE DATEN (Abschrift vom Wetteramt Bremen)

Datum	Druck (Tagesmittelwerte)	Temp. rel.F.		Niederschlag		Windrichtig.		Wind Tages- mittel
		(C)	(%)	a)	b)	u. -staerke	d)	
	(mbar)			(mm)		(bf)		(bf)
25.09.81	1002.5	13.6	80	.	.	SE 3	SW 4	3.3
29.10.81	1006.7	7.4	92	0.4	6.7	S 4	SW 3	3.3
30.11.81	1003.1	2.0	93	3.6*	0.1	W 3	W 2	2.7
28.01.82	1014.8	2.9	90	0.3	0.2	SW 3	SW 5	4.7
26.02.82	1014.9	-5.2	98	0	.	E 2	SE 2	2.3
30.03.82	1012.3	4.5	77	0	.	N 3	N 4	3.7
08.04.82	1000.4	4.6	79	4.0	2.3*	W 4	NW 5	4.7
18.05.82	1014.9	14.8	92	3.7	5.8	S 1	W 1	1.7
25.06.82	1010.9	17.2	79	0.7	.	SE 2	SE 3	2.7
29.07.82	1020.1	21.2	61	.	.	E 3	E 3	3.0
22.08.82	1016.1	15.9	84	0.1	0	SW 4	SW 4	2.7
25.09.82	1008.5	15.9	71	.	0	SE 3	SE 3	3.0

a) Nd. von 7.00 Uhr des Vortags bis 7.00 Uhr (MEZ) des Messtags (= 24 h)

b) Nd. von 7.25 Uhr bis 14.25 Uhr (MEZ) des Messtags (= 7 h)

c) 07.25 MEZ

d) 14.25 MEZ

- . kein Niederschlag |
- 0 Niederschlag kleiner 0,1mm |
- * Niederschlag als Schnee |
- *" Niederschlag als Schneeregen |

diss30.text

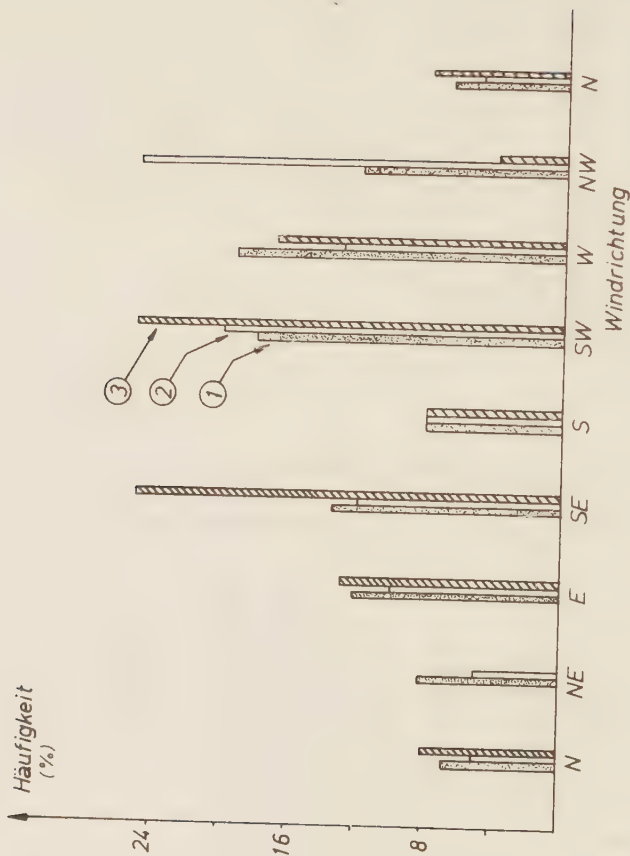
Immissionsmessprogramm BREMEN 81/82 - 10 Punkte

WINDVERTEILUNG

Monat	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW	S'
09.81	2.2	10.0	8.9	27.8	18.9	24.4	3.3	3.3	1.1
10.81	0.0	2.2	5.4	17.2	18.3	40.9	14.0	0.0	2.2
11.81	8.9	1.1	0.0	6.7	33.3	35.6	6.7	1.1	
12.81	6.5	8.6	20.4	17.2	2.2	16.1	16.1	10.8	2.2
01.82	4.3	5.4	19.4	15.1	5.4	23.7	14.0	8.6	4.3
02.82	1.2	9.5	23.8	32.1	11.9	13.1	3.6	3.6	1.2
03.82	8.6	12.9	4.3	6.5	19.4	22.6	14.0	11.8	0.0
04.82	12.2	1.1	5.6	10.0	3.3	10.0	16.7	37.8	3.3
05.82	5.4	4.3	7.5	21.5	10.8	19.4	11.8	19.4	0.0
06.82	5.6	4.4	13.3	13.3	3.3	20.0	20.0	20.0	0.0
07.82	16.1	17.2	15.1	4.3	5.4	9.7	16.1	15.1	1.1
08.82	1.1	1.1	11.8	8.6	11.8	40.9	12.9	9.7	2.2
09.82	4.4	4.4	6.7	20.0	15.6	24.4	10.0	11.1	3.3
Summe	5	5	10	12	8	20	13	25	2

Prozentuale Windverteilung ueber 8 Sektoren (zu 45 Grad) und Windstille (St) waehrend des Messzeitraums von Sept.81 bis Sept.82 in %. Die Quersummen ergeben jeweils 100 %.

Anhang zu 4.1.4



Windrichtungs-Verteilungen für 8 Sektoren

- 1) langjähriges Bremer Mittel (nach 90)
- 2) Jahresmittel im Untersuchungszeitraum v. 9.81 - 9.82 (nach 92)
- 3) Mittel der Probestage im Zeitraum v. 9.81 - 9.82

Anhang zu 3.2.1

Lagebeschreibung der Meßpunkte in Bremen

Nr.	Meßpunkt	genaue Lage
1	TÖV	Schragestr. gegenüber TÖV auf dem Gehweg
2	Kap Hoorn Str.	Beim Industriehafen/Werftstr. auf der Westseite der Bahnlinie auf dem Gehweg
3	Roland Mühle	Nordstraße gegenüber Einmündung Waller Ring auf dem Gehweg
4	Hansator	Hansator/Hans-Bökler-Str. auf dem Grasstreifen südl. d. Kreuzung
5	Wenkenstr.	Wenkenstr./Langenstr. auf dem Gehweg vor Telefonzelle
6	Leibnizpl.	Neustadtscontrescarpe/Friedr.-Ebert-Str. auf Grünfläche vor Stadtbiblioth.
7	Industriestr.	Industriestr. nördlicher Teil, ca. 40 m von der R.-Dunkel-Str. auf dem rechten Gehweg
8	Sielwall	Sielwall, gegenüber Einmündung borchersweg auf dem Gehweg
9	Kaserne Vahr	In der Vahr, Ostseite auf d. Gehweg nahe der Kaserneneinfahrt
10	Semmelweisstr.	Semmelweisstr., Südostseite, 20 m v. Sebaldsbrücker Heerstr. auf dem Gehweg
11	Elbingerstr.	Elbingerstr./Danzigerstr. auf der unbebauten Fläche
12	Humboldtstr.	Humboldtstr., Nordseite 30 m vom Dobben im Vorgarten Haus Nr. 12
13	Wolfskuhlenweg	Wolfskuhlenweg am südwestl. Ende auf dem Parkplatz
14	Universität	auf dem Boulevard, Ebene 1, auf der Südseite v. NW 2
15	Sebaldsbrücker Heerstr.	Sebaldsbr. Heerstr., Nordseite, auf dem Parkplatz vor Ersatzteilverkauf von Daimler Benz

Anhang zu 4.1 : Immissions-Rohdaten/Bremen

Record 1 Reihenfolge der Messungen (1.Spalte= 25.9.81)

1-TUV
 1.05 .03 .05 .05 .03 0.00 .14 .15 .01 .20 0.00 .35
 3.30 2.37 1.68 2.10 2.36 .72 1.23 2.76 .43 .54 1.49 1.11
 .40 .51 .49 .61 .56 .36 .22 .40 .33 .31 .35 .43
 .60 1.51 .14 .29 1.89 .15 .16 .79 .08 0.00 .11 1.05
 .80 .77 .62 .71 3.47 .29 .18 5.67 .28 .23 .16 1.14

Record 2
 2-KAP HOORN
 -1.00 .05 0.00 0.00 0.00 0.00 .18 .20 0.00 .15 .04 .28
 -1.00 3.21 6.47 3.30 1.74 2.88 1.08 2.95 .60 .54 1.84 1.08
 -1.00 .56 .24 .50 .42 .53 .36 .31 .34 .28 .37 .39
 -1.00 .38 .18 .10 2.25 1.04 .24 1.36 .10 .61 .07 1.00
 -1.00 .70 .10 1.90 2.81 2.07 .34 7.08 2.70 1.99 .17 0.80

Record 3
 3-ROLAND MUEHLE
 .15 .10 .18 .05 0.00 0.00 .13 .29 .21 .57 .08 .26
 1.70 2.40 2.10 .85 2.13 .73 13.39 2.87 .60 1.54 1.04 1.09
 .40 .79 .83 .41 .68 .24 .31 .28 .34 .36 .31 .41
 .70 .51 6.36 .25 1.71 .13 .83 1.15 .05 .05 .02 1.01
 3.10 3.17 .31 .59 3.32 .32 .32 7.25 .90 .49 .13 .94

Record 4
 4-HANSATOR
 .10 .43 .05 .05 0.00 0.00 .20 .42 .09 .97 .02 -1.00
 3.20 2.46 .99 1.22 2.05 1.85 .71 2.89 11.12 29.38 .95 -1.00
 .60 .52 .45 .48 .59 .14 .35 .25 .47 1.13 .42 -1.00
 .40 9.70 .10 .29 .40 .28 .04 1.30 .07 0.00 .06 -1.00
 2.60 2.17 1.03 5.33 4.26 3.86 .28 5.01 3.85 5.73 .51 -1.00

Trichlormethan
 1,1,1-TCE
 Tetrachlormethan
 Trichlorethen
 Tetrachlorethen

Record 5
 5-MENKENSTRASSE
 .05 .08 .11 .05 0.00 0.00 .43 .25 .40 .24 0.00 .25
 2.20 3.48 3.12 2.78 2.33 1.21 2.21 5.11 2.92 .79 .99 1.02
 .50 .36 .74 .35 .60 .25 .40 .32 .36 .15 .42 .34
 .10 .41 .23 .23 1.10 .18 .62 .56 .26 0.00 .12 .86
 2.50 7.46 1.28 3.21 3.07 2.37 .94 5.27 1.37 .92 .25 .78

Record 6
 6-LEIPNITZPLATZ
 .05 .05 .09 .05 -1.00 0.00 .20 .06 .20 .33 0.00 .17
 5.30 5.17 1.72 1.92 -1.00 .88 .81 3.00 .95 .40 .42 .81
 .60 .60 .58 .56 -1.00 .26 .33 .24 .33 .23 .33 .30
 .80 .58 .28 .38 -1.00 .37 .20 .23 .22 0.00 .03 .71
 4.50 22.59 19.37 7.89 -1.00 .96 3.67 5.92 1.68 .16 .27 .94

Nr. 6

Record 7
 7-INDUSTRIESTRASSE
 .05 .05 .08 .08 .08 0.00 .17 .14 -1.00 .25 .04 .17
 2.90 11.53 4.43 4.89 3.04 .74 .95 7.21 -1.00 1.07 .50 1.73
 .50 .75 .57 .37 .51 .20 .26 .27 -1.00 .32 .29 .25
 1.00 .99 .25 .88 1.11 .16 0.00 .72 -1.00 0.00 .05 .70
 11.50 14.38 17.55 30.67 4.70 2.44 .27 49.72 -1.00 .36 .33 .80

Meßpunkte

Nr. 7

Record 8
 8-STIELWALL
 .05 .05 .16 0.00 0.00 0.00 .17 .17 0.00 .28 0.00 .31
 1.40 2.41 3.00 1.26 1.20 .88 .78 1.47 .86 .51 .51 1.01
 .50 .55 .68 .39 .64 .38 .27 .29 .34 .27 .35 .41
 .42 .55 .26 .27 1.06 .25 .18 .37 .85 0.00 .03 .81
 .50 3.60 7.45 4.05 1.40 .76 .73 2.86 .58 1.22 .12 .77

Nr. 8

Record 9
 9-KASERNE VAHR
 .10 .08 .09 .05 .12 0.00 .21 .62 0.00 1.30 0.00 .33
 2.10 2.75 1.63 1.26 1.84 .68 .87 2.33 .59 .78 .65 1.18
 .40 .56 .39 .38 .63 .20 .34 .33 .28 .31 .34 .39
 .40 .44 .96 .30 1.21 .16 .30 .60 .02 0.00 .05 .88
 1.90 6.35 2.10 1.68 1.98 .60 .37 3.37 .24 .16 .13 .80

Record 10
 10-SEMMELWEISSTR.
 .10 3.84 .58 4.78 0.00 0.00 .23 -1.00 .07 .10 1.10 .31
 1.30 2.45 3.93 1.52 2.17 .67 .89 -1.00 .90 .53 .44 1.84
 .30 .50 .68 .64 .64 .38 .29 .34 -1.00 .39 .29 .43
 15.30 1.10 6.73 1.29 .89 .18 0.00 -1.00 .28 0.00 .58 1.25
 6.90 2.10 6.05 1.35 2.98 .41 .46 -1.00 .32 .05 .26 .81

680 DATA 135,180,270,225, 90,360,315,270,135, 90,225,135
 690 DATA -1,180,270,225, 90,360,315,270,135, 90,225,135
 700 DATA 135,180,270,225, 90,360,315,270,135, 90,275,135
 710 DATA 135,180,270,225, 90,360,315,270,135,090,225, -1
 720 DATA 135,180,270,225,135,360,315,270,135,090,225,135
 730 DATA 225,180,270,225, -1,360,315,270,135,090,225,135
 740 DATA 225,225,270,225,135,360,315,270, -1,090,225,135
 750 DATA 225,225,270,225,135,360,315,270,135,090,225,135
 760 DATA 135,225,270,225,135,360,315,270,135,090,225,135
 770 DATA 135,225,270,225,135,360,315, -1,135,090,225,135

Windrichtung (Grad)

780 DATA 136, 74, 20, 29,-52, 45, 46,148,172,212,159,159
 790

Temperatur .10(°C)

Anhang zu 4.1.5

Prüfung eines Zusammenhangs zwischen
Gesamtkohlenwasserstoffen und flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen
(Rohdaten)

Meßpunkt	Summe VCH ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Gesamt KW ^a (mg/m^3)	Mittel aus Meßwert Nr. (nach (90))	
1	3,92	0,226	56, 45 ^b	N ^c
2	5,39	0,187	74,75	N
3	5,95	0,256	87,103	S
4	10,09	0,351	117,118	S
5	5,62	0,267	131,132	S
6	8,97	0,264	143,144	S
7	16,66	0,250	142,143, 156,157	S
8	4,13	0,318	145	S
9	4,09	0,198	137	S
10	7,94	0,297	164,163 ^b	S
11	8,3	0,189	75,74 ^b	N
12	3,8	0,329	133,145	S
13	3,3	0,215	191,183	S
14	3,4	0,288	92	S
15	16,5	0,261	165	S

a Gesamt KW ohne Methan

b Meßpunkt nur mit 0,25 gewichtet(ansonsten wird das arithm. Mittel aus den TÜV-Meßwerten gebildet)

c die TÜV-Untersuchung ist unterteilt in einen nördl. u. südl. Teil

Anhang zu 5.1.1

Abschätzung des Tetrachlormethan-Anstiegs in der Troposphäre durch Abbau von Tetrachlorethen

Annahmen:

-Tetrachlorethen-Emission (global) = 10^6 t/a (vgl. Tab. 2.1-1)

-Tetrachlormethan-Ausbeute bei Gasphasenreaktion von Tetrachlorethen:

$$\eta = 6 - 9 \% \text{ (nach (26))}$$

-Emission in die nördliche Troposphäre:

$$V_{\text{eff}} = 0,5 V_{\text{Tropo}} = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^3$$

Daraus errechnet sich ohne Berücksichtigung eines troposphärischen Abbaus und ohne die Wegdiffusion von der Troposphäre in die Stratosphäre (also ohne Berücksichtigung von Senken) eine Tetrachlormethan-Zunahme der Troposphäre (Nordhemisphäre) von:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{CCl}_4}}{dt} &= \dot{M}_{\text{CCl}_4} \frac{\eta}{100} \cdot \frac{1}{V_{\text{eff}}} = \\ &= 24 \text{ bzw. } 36 \text{ ng/m}^3 \cdot \text{a} \\ &= \underline{\underline{3,8 \text{ bzw. } 5,6 \text{ ppt/a}}} \end{aligned}$$

Anhang zu 4.5.2

Umrechnung von $\mu\text{g/m}^3$ in ppt

Nach dem idealen Gasgesetz gilt auch für reale Gase näherungsweise:

$$V = n R T / p \quad \text{daraus folgt}$$

$$V_i / V_0 = m_i / V_0 \cdot RT / M_p$$

mit V_i Volumen eines Partialgases i , V_0 Bezugsvolumen, m_i Masse des Partialgases, R Gaskonstante ($8,314 \text{ J/MolK}$), T Kelvin-Temperatur, p atmosphärischer Umgebungsdruck M Molgewicht

Anhang zu 5.1.1

t-Test für Tetrachlormethan-Stichproben

Mithilfe des zweiseitigen t-Tests, der gegenüber Abweichungen von der Normalverteilung sehr robust ist (87), wird geprüft, ob die Tetrachlormethan-Stichproben

- Bremen (10 Punkte, 1981/82) und
- Atlantik(nördliche Hemisphäre, 1983)

der gleichen Grundgesamtheit angehören.

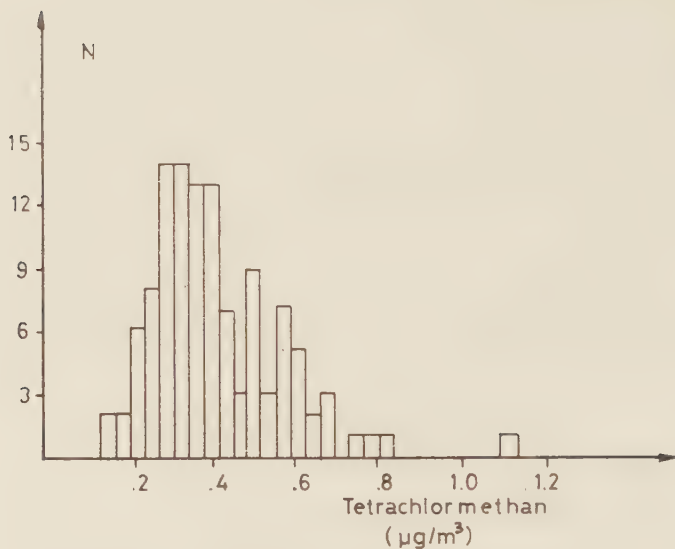
Testgrundlage sei die Nullhypothese

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2.$$

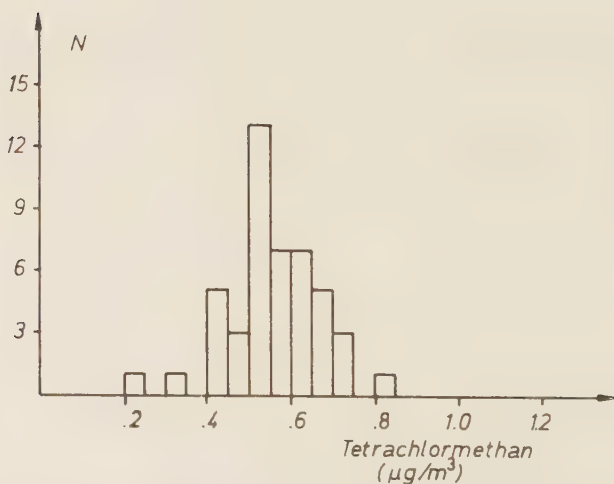
Nach

$$\hat{t} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} = \frac{0,56 - 0,41}{\sqrt{\frac{0,012}{46} + \frac{0,02}{115}}} = 7,17$$

ergibt sich ein Schätzwert $\hat{t}$, der deutlich über dem tabellierten t-Wert von 3,39 liegt (Signifikanzniveau: 99,9 %, mittlerer Freiheitsgrad errechnet aus den Stichprobenumfängen nach (87): $v = 105$). Die Nullhypothese H_0 ist daher abzulehnen. Die Stichproben entstammen nicht der gleichen Grundgesamtheit(siehe Abbildungen).



Konzentrationshäufigkeitsverteilung der CCl_4 -Stichprobe ($N = 115$) in Bremen 81/82 (arithm. Mittel: $0,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$)



Konzentrationshäufigkeitsverteilung der CCl_4 -Stichprobe ($N = 46$) der Atlantikluft (Nordhemisphäre) (arithm. Mittel: $0,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

Publikationen, die im Rahmen der vorliegenden
Dissertation vom Autor (mit)verfaßt wurden:

- 1) von Düssel, J., K. Bätjer, M. Cetinkaya, B. Gabel,
U. Lahl, B. Stachel, W. Thiemann:
Toxicological aspects of halogenated hydrocarbons in
indoor swimming pools in Bremen (West Germany).
Vortrag auf International Environment and Safety
Exhibition and Conference, London, 1.-4.9.80
- 2) Bätjer, K., von Düssel, J., Lahl, U., B. Gabel,
K. W. Lierse, B. Stachel, M. Cetinkaya, W. Thiemann:
Die gesundheitlichen Folgen des Badens in Hallen-
bädern mit gechlortem Wasser.
Bericht z. Projekt "Weserwasser", Universität
Bremen, 1979, Eigendruck
- 3) Bätjer, K., M. Cetinkaya, J. von Düssel, B. Gabel,
U. Lahl, B. Stachel, W. Thiemann:
Chloroform emission into urban atmosphere.
Chemosphere 9, 311 - 316 (1980)
- 4) von Düssel, J., U. Lahl, K. Bätjer, M. Cetinkaya,
B. Stachel, W. Thiemann und B. Gabel, R. Kozicki,
A. Podbielski:
Flüchtige Halogenkohlenwasserstoffe in Luft, Wasser
und Nahrungsmitteln in der Bundesrepublik Deutsch-
land - Analyse und Belastungsabschätzung für den
Menschen.
Deutsche Lebensmittelrundschau 10, 352 - 356 (1982)
- 5) von Düssel, J., U. Lahl, B. Stachel, W. Thiemann:
Flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe im kommunalen
Abwasser und ihre Verbreitung in Oberflächenge-
wässern.
Zeitschrift f. Wasser Abwasser Forsch. 15, 272 - 277 (1982)
- 6) von Düssel, J.:
Gefahren durch Lösemittel am Arbeitsplatz.
Wasser, Luft u. Betrieb 5, 40 - 41 (1983)
- 7) von Düssel, J., W. Thiemann:
Gesundheitsrisiko in Chemischreinigungen durch
Verwendung von Tetrachlorethylen?
Zbl. Arbeitsmed. 33(8), 260 - 267 (1983)
- 8) von Düssel, J., W. Thiemann:
Volatile chlorinated hydrocarbons in a coastal
urban atmosphere.
Atmospheric Environment, eingereicht 1983

